

# Ionische Flüssigkeiten – neue „Lösungen“ für die Übergangsmetallkatalyse

Peter Wasserscheid\* und Wilhelm Keim

Ionische Flüssigkeiten sind bei niedrigen Temperaturen ( $<100^{\circ}\text{C}$ ) schmelzende Salze, die eine neuartige Klasse von Lösungsmitteln mit nichtmolekularem, ionischem Charakter darstellen. Auch wenn einige bereits seit 1914 bekannt sind, wurden ionische Flüssigkeiten erst in den letzten zehn Jahren intensiv als Lösungsmittel für die Übergangsmetallkatalyse untersucht. Die seither erschienenen Veröffentlichungen belegen, dass der Ersatz organischer Lösungsmittel durch eine

ionische Flüssigkeit zu bemerkenswerten Verbesserungen bekannter Verfahren führen kann: Mit vielen organischen Produktgemischen bilden ionische Flüssigkeiten zwei Phasen. Daraus ergibt sich die Möglichkeit einer mehrphasigen Reaktionsführung zur problemlosen Abtrennung homogener Katalysatoren. Außerdem haben ionische Flüssigkeiten praktisch keinen Dampfdruck, was eine destillative Produktabtrennung stark vereinfacht. Darüber hinaus gibt es Hinweise, dass

der Übergang von einem „üblichen“ organischen Lösungsmittel zu einer ionischen Flüssigkeit zu einer neuartigen und ungewöhnlichen chemischen Reaktivität führen kann. Dies öffnet ein weites Feld für zukünftige Untersuchungen dieser neuartigen Lösungsmittelklasse in katalytischen Anwendungen.

**Stichwörter:** Homogene Katalyse • Ionische Flüssigkeiten • Lösungsmittelleffekte • Zweiphasenkatalyse

## 1. Einleitung

Unter einer ionischen Flüssigkeit versteht man allgemein eine Flüssigkeit, die ausschließlich aus Ionen besteht. Allerdings enthält der Begriff in seiner spezielleren Definition zusätzlich eine Abgrenzung vom klassischen Begriff der Salzschnmelze.<sup>[1]</sup> Während man bei Salzschnmelzen gewöhnlich an hochschmelzende, hochviskose und sehr korrosive Medien denkt, sind ionische Flüssigkeiten bereits bei niedrigen Temperaturen ( $<100^{\circ}\text{C}$ ) flüssig und relativ niedrigviskos. Die zunächst etwas willkürlich anmutende Grenzziehung zwischen Salzschnmelzen und ionischen Flüssigkeiten bei einer Schmelztemperatur von  $100^{\circ}\text{C}$  lässt sich durch die sprunghafte Verbesserung der Anwendungsbreite flüssiger Salze unterhalb dieser Temperatur rechtfertigen: Auch wenn einige Beispiele bekannt geworden sind, in denen Hochtemperatur-Salzschnmelzen erfolgreich als Reaktionsmedien in präparativen Anwendungen eingesetzt wurden,<sup>[2]</sup> erlaubt doch erst ein Flüssigkeitsbereich bis unter  $100^{\circ}\text{C}$  die vielfältige Substitution konventioneller, organischer Lösungsmittel.

Die Entwicklung ionischer Flüssigkeiten reicht bis in das Jahr 1914 zurück. Die ersten Arbeiten beschäftigten sich mit der Herstellung von Ethylammoniumnitrat.<sup>[3]</sup> Das Salz liegt bei Raumtemperatur flüssig vor, enthält aber eine geringe Menge an Wasser (200–600 ppm).<sup>[4]</sup>

Die ersten ionischen Flüssigkeiten mit Chloroaluminat-Ionen wurden 1948 von Hurley und Wier am Rice Institute in Texas als Badflüssigkeit zum Elektroplatinieren von Aluminium entwickelt.<sup>[5]</sup> Diese Systeme wurden jedoch erst Ende der siebziger Jahre von den Gruppen um Osteryoung und Wilkes wieder aufgegriffen. Dabei gelang es erstmals, bei Raumtemperatur flüssige Chloroaluminat-Schnmelzen zu entwickeln.<sup>[6]</sup> Die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten in dieser Zeit konzentrierten sich vor allem auf Anwendungen im Bereich der Elektrochemie.

Bereits 1967 erschien ferner eine Arbeit von Swain et al., in der Tetra-*n*-hexylammoniumbenzoat als Lösungsmittel für kinetische und elektrochemische Untersuchungen beschrieben wurde.<sup>[7]</sup> Auch wenn das bei Raumtemperatur flüssige Salz als Hemihydrat vorliegt, ist diese Veröffentlichung von wegweisender Bedeutung, da sie bereits eine quantitative Bestimmung der Ionisierungskraft des untersuchten ionischen Mediums enthält.

Anfang der achtziger Jahre begannen die Gruppen um Seddon und Hussey, Chloroaluminat-Schnmelzen als nichtwässrige, polare Lösungsmittel zur Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen zu nutzen. Meist wurden zunächst elektrochemische Aspekte der entsprechenden Übergangs-

[\*] Dr. P. Wasserscheid, Prof. W. Keim.  
Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen  
Worringer Weg 1, 52074 Aachen (Deutschland)  
Fax: (+49)241-8888177  
E-mail: Wasserscheidp@itc.rwth-aachen.de

metallchlorokomplexe untersucht,<sup>[8]</sup> spektroskopische und komplexchemische Arbeiten folgten.<sup>[9]</sup> Vor allem die Arbeiten von Seddon haben geholfen, ionische Flüssigkeiten einer breiten Öffentlichkeit vertraut zu machen.

Die ersten Publikationen, in denen ionische Flüssigkeiten als neue Reaktionsmedien und Katalysatoren für die organische Synthese beschrieben wurden, erschienen Ende der achtziger Jahre: Acide ionische Flüssigkeiten mit Chloroaluminat-Ionen erwiesen sich als effektive Friedel-Crafts-Katalysatoren,<sup>[10]</sup> und Phosphoniumhalogenid-Schmelzen konnten erfolgreich als Reaktionsmedien in nucleophilen aromatischen Substitutionen eingesetzt werden.<sup>[11]</sup>

Die Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel für homogene Übergangsmetallkatalysatoren wurde erstmals 1990 von Chauvin et al. sowie Wilkes et al. beschrieben. Die Gruppe um Chauvin löste Nickelverbindungen in schwach aciden Chloroaluminat-Schmelzen und untersuchte die katalytischen Eigenschaften der resultierenden ionischen Katalysatorlösungen in der Dimerisierung von Propen.<sup>[12]</sup> Wilkes et al. führten ebenfalls in schwach aciden Chloroaluminat-Schmelzen Versuche zur Ethenpolymerisation mit Ziegler-Natta-Katalysatoren durch.<sup>[13]</sup>

Eine beträchtliche Erweiterung erfuhr das Konzept der ionischen Flüssigkeiten wiederum durch die Gruppe um Wilkes, die 1992 die Synthese von deutlich hydrolysestabilen ionischen Flüssigkeiten, z. B. solchen mit Tetrafluoroborat-Ionen, beschrieb.<sup>[14]</sup> Im Unterschied zu Chloroaluminat-Schmelzen bieten diese Systeme eine hohe Toleranz gegenüber Molekülen mit funktionellen Gruppen, was zahlreiche neue Einsatzbereiche im Bereich der Übergangsmetallkatalyse erschließt. So konnten von Chauvin ionische Flüssigkeiten mit Tetrafluoroborat-Ionen erfolgreich in der rho-

diumkatalysierten Hydroformylierung von Olefinen eingesetzt werden.<sup>[15]</sup>

Aufbauend auf Wilkes' Arbeiten setzte sich die Erkenntnis durch, dass ionische Flüssigkeiten keineswegs auf Chloroaluminat-Schmelzen beschränkt sind, sondern im Gegenteil eine ganze Reihe von Kation/Anion-Kombinationen niederschmelzende Salze bilden können.

Jüngste Publikationen beschäftigen sich mit der Synthese neuer ionischer Flüssigkeiten,<sup>[16]</sup> mit der systematischen Untersuchung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften<sup>[17]</sup> sowie mit weiteren Anwendungen als Lösungsmittel und als Katalysatoren.<sup>[18]</sup>

In zwei hervorragenden Übersichtsartikeln von Welton<sup>[19]</sup> sowie Seddon und Holbrey<sup>[20]</sup> ist vor allem die Verwendung von Chloroaluminat-Schmelzen in präparativen und katalytischen Reaktionen umfassend beschrieben. Auch elektrochemische<sup>[21]</sup> und komplexchemische Untersuchungen<sup>[22]</sup> ionischer Flüssigkeiten waren bereits Gegenstand umfangreicher Übersichten.

Ziel unseres Beitrags ist es, Synthese, Eigenschaften und Potential ionischer Flüssigkeiten im Hinblick auf Anwendungen im Bereich der Übergangsmetallkatalyse vorzustellen. Dabei wollen wir insbesondere dem homogenkatalytisch arbeitenden Chemiker Kriterien an die Hand geben, um aus der großen Zahl ionischer Flüssigkeiten (einige Autoren sprechen von bis zu 10<sup>18</sup> möglichen Kation/Anion-Kombinationen<sup>[20]</sup>) eine Vorauswahl treffen zu können. Im Anschluss soll eine Auswahl von Beispielen belegen, dass die Übergangsmetallkatalyse in ionischen Flüssigkeiten in vielen Fällen eine erfolgreiche Alternative-„Lösung“ sein kann. Besondere Aufmerksamkeit kommt hierbei jüngsten Arbeiten zur Übergangsmetallkatalyse in „Nicht-Chloroaluminat“-Systemen zu

*Peter Wasserscheid, geboren 1970 in Würzburg, studierte an der RWTH Aachen Chemie und promovierte 1998 im Arbeitskreis von W. Keim mit einer Arbeit über die Ni-katalysierte C-C-Verknüpfung in ionischen Flüssigkeiten. Zurzeit habilitiert er sich am Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen und beschäftigt sich dort mit weiteren Anwendungen ionischer Flüssigkeiten in synthetischen und katalytischen Reaktionen. Schon früh fand seine wissenschaftliche Betätigung durch einen 1. Preis im Bundeswettbewerb „Jugend forscht“ Anerkennung. Für herausragende Leistungen in Studium und Diplomarbeit erhielt er den DECHEMA-Studentenpreis und den Friedrich-Wilhelm-Preis der RWTH Aachen.*



P. Wasserscheid

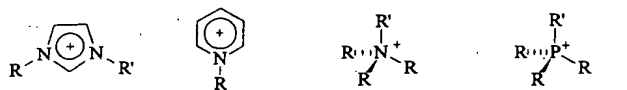


W. Keim

*Wilhelm Keim, geboren 1934 in Oberhausen, studierte Chemie und promovierte 1963 bei G. Wilke am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung. Nach einem Jahr als Postdoc bei T. Kalz an der Columbia University, New York, trat er in die Shell Development Company in Emeryville, CA, ein. Bis 1972 avancierte er dort zum Leiter der Grundlagenforschung. 1973 nahm er einen Ruf als Professor und Institutsdirektor des Instituts für Technische Chemie und Petrochemie der RWTH Aachen an. Seine Forschungstätigkeit umfasst Arbeiten zur homogenen und heterogenen Katalyse, zur Carbonylierung und Funktionalisierung von Olefinen sowie zur selektiven C-C-Verknüpfung. In diesem Zusammenhang bearbeitete er intensiv Fragestellungen zur Heterogenisierung homogener Katalysatoren und zur Zweiphasenkatalyse. Er ist Autor von rund 200 Veröffentlichungen und 40 Patenten. Sein wissenschaftliches Werk wurde in jüngster Zeit mit der Alwin-Mittasch- sowie der Karl-Engler-Medaille gewürdigt.*

## 2. Synthese der ionischen Flüssigkeiten

Bei der Synthese ionischer Flüssigkeiten wird zunächst durch Quaternisierung, etwa eines Amins oder Phosphans, das Kation aufgebaut.<sup>[6c, 23]</sup> Die wichtigsten, beschriebenen Kationentypen werden in Schema 1 vorgestellt.



Imidazolium-Ion Pyridinium-Ion Ammonium-Ion Phosphonium-Ion  
Schema 1. Wichtige Arten von Kationen in ionischen Flüssigkeiten.

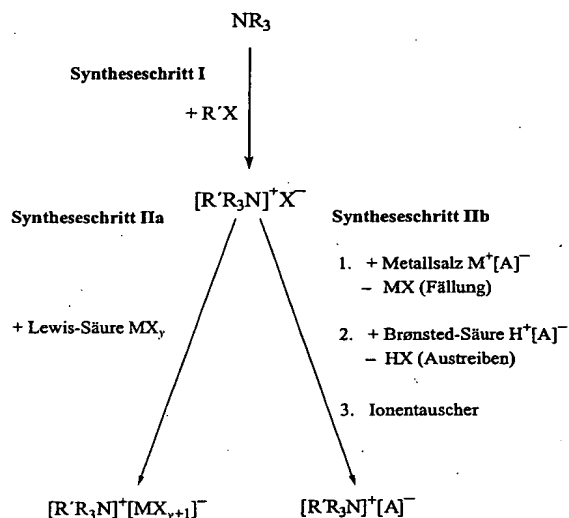
Je nach verwendetem Alkylierungsreagens werden bei der Quaternisierung Salze mit unterschiedlichen Anionen erhalten. Interessanterweise ergeben sich für eine Reihe der so zugänglichen Kation/Anion-Kombinationen bereits Schmelzpunkte, die unter 100 °C liegen (Tabelle 1).

Tabelle 1. Beispiele für ionische Flüssigkeiten, die durch direkte Quaternisierung gebildet werden können.

ionische Flüssigkeit	Alkylierungsreagens	Schmp. [°C]	Lit.
[EMIM]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>[a]</sup>	Methyltriflat	-9	[16a]
[BMIM]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>[b]</sup>	Methyltriflat	16	[16a]
[Ph <sub>3</sub> POc]OTs <sup>[c]</sup>	OcOTs	70–71	[24]
[Bu <sub>3</sub> NMe]OTs	MeOTs	62	[25]
[BMIM]Cl	Chlorbutan	65–69	[6c]

[a] EMIM = 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Ion; CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> = Triflat-Anion.  
[b] BMIM = 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium-Ion. [c] Oc = Octyl; Ts = H<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub> (Tosyl).

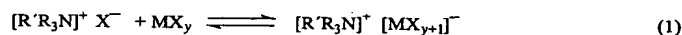
In Fällen, in denen es nicht möglich ist, das gewünschte Anion bereits bei der Quaternisierung zu bilden, erfolgt dies in einem weiteren Syntheseschritt (Syntheseschritt IIa oder IIb in Schema 2). Ausgehend beispielsweise von einem



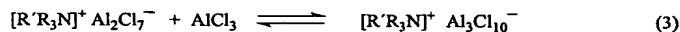
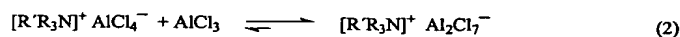
Schema 2. Synthesewege zur Herstellung ionischer Flüssigkeiten am Beispiel eines Ammoniumsalzes.

Ammoniumhalogenid [R'R<sub>3</sub>N]<sup>+</sup>X<sup>-</sup> sind zwei Wege zur Variation des Anions möglich. Zum einen kann das Halogenid [R'R<sub>3</sub>N]<sup>+</sup>X<sup>-</sup> mit einer Lewis-Säure MX<sub>y</sub> umgesetzt werden. Dabei wird eine ionische Flüssigkeit vom Typ [R'R<sub>3</sub>N]<sup>+</sup>[MX<sub>y+1</sub>]<sup>-</sup> gebildet (Syntheseschritt IIa in Schema 2). Alternativ dazu ist ein Austausch des Halogenidions X<sup>-</sup> gegen das gewünschte Anion möglich. Dies kann durch Zugabe eines Metallsalzes M<sup>+</sup>[A]<sup>-</sup> (unter Ausfällung von M<sup>+</sup>X<sup>-</sup>), über einen Ionenaustauscher oder durch Verdrängung des Halogenidions durch eine starke Säure H<sup>+</sup>[A]<sup>-</sup> (unter Freisetzung von H<sup>+</sup>X<sup>-</sup>) geschehen (Syntheseschritt IIb in Schema 2).

Im ersten Fall liegen oft mehrere Anionen in einem Gleichgewicht vor, das vom eingesetzten Verhältnis der beiden Komponenten [R'R<sub>3</sub>N]<sup>+</sup>X<sup>-</sup> und MX<sub>y</sub> abhängt [Gl. (1)].



Bei Verwendung der Lewis-Säure MX<sub>y</sub> im Überschuss können sich zusätzliche Anionspezies bilden, wenn es zu einer weiteren Säure-Base-Reaktion mit dem bereits gebildeten Anion kommt. Ein solches Verhalten zeigen beispielsweise Chloroaluminat-Schmelzen [Gl. (2), (3)].<sup>[26]</sup> Die Bildung der



verschiedenen Anionen erfolgt hier in Abhängigkeit vom eingesetzten Chlorid/AlCl<sub>3</sub>-Verhältnis. Man erkennt aus Abbildung 1, dass bei der Zugabe von Aluminiumtrichlorid zum

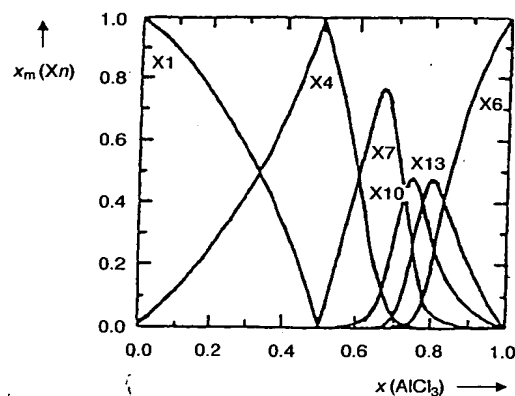


Abbildung 1. Molarer Anteil  $x_m$  verschiedener Anionenspezies  $X_n$  in Chloroaluminat-Schmelzen (X1 = Cl<sup>-</sup>; X4 = AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>; X7 = Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup>; X10 = Al<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub><sup>-</sup>; X13 = Al<sub>4</sub>Cl<sub>13</sub><sup>-</sup>; X6 = Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>).

Chlorid zunächst das Anion AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> gebildet wird. Bei einem Aluminiumtrichloridanteil von genau 0.5 liegt praktisch nur dieses Anion vor. In Systemen mit  $x(AlCl_3) > 0.5$  bilden sich mehrkernige Chloroaluminat-Anionen, die untereinander, mit dem AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ion und bei sehr hohem AlCl<sub>3</sub>-Gehalt auch mit dimerem Aluminiumtrichlorid im Gleichgewicht stehen.<sup>[26]</sup>

Chloroaluminat-Schmelzen sind zwar am gründlichsten untersucht, aber keineswegs die einzigen ionischen Flüssigkeiten, die durch Reaktion eines Halogenids mit einer Lewis-Säure hergestellt werden können. Weitere Beispiele werden in Tabelle 2 vorgestellt.

Tabelle 2. Beispiele für ionische Flüssigkeiten, die durch Reaktion eines Halogenids mit einer Lewis-Säure hergestellt werden können.

ionische Flüssigkeit <sup>[a]</sup>	nachgewiesene Anionen	Lit.
[Kation]Cl/AlCl <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup> , AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>-</sup> , Al <sub>3</sub> Cl <sub>10</sub> <sup>-</sup>	[27]
[Kation]Cl/AlEtCl <sub>2</sub>	AlEtCl <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Al <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>-</sup>	[28]
[Kation]Cl/BCl <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup> , BCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	[29]
[Kation]Cl/CuCl	CuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Cu <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cu <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	[30]
[Kation]Cl/SnCl <sub>2</sub>	SnCl <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Sn <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>-</sup>	[31]

[a] Kation = Pyridinium- oder Imidazolium-Ion.

Im Fall der Variation des Anions durch Anionenaustausch (Syntheseschritt IIb in Schema 2) werden ionische Flüssigkeiten des Typs [Kation]<sup>+</sup>[A]<sup>-</sup> gebildet, die bei vollständiger Austauschreaktion nur eine Anionspezies enthalten (Tabelle 3).

Tabelle 3. Beispiele für ionische Flüssigkeiten, die durch Anionenaustausch hergestellt werden können.

ionische Flüssigkeit <sup>[a]</sup>	Lit.
[Kation]BF <sub>4</sub>	[14, 32]
[Kation]PF <sub>6</sub>	[32, 33]
[Kation]SbF <sub>6</sub>	[30]
[Kation]NO <sub>3</sub>	[14]
[Kation]CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	[14]
[Kation]HSO <sub>4</sub>	[16f]
[Kation]BEt <sub>3</sub> Hex	[34]

[a] Kation = Pyridinium-, Imidazolium- oder Ammonium-Ion.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass die Synthese hochreiner, binärer ionischer Flüssigkeiten besondere Anforderungen an das präparative Arbeiten stellt. Die Reinheit der Systeme ist für Anwendungen als Lösungsmittel sowie zur Bestimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften wesentlich. Während organische Lösungsmittel vor dem Gebrauch üblicherweise destillativ gereinigt werden, ist ein solches Verfahren auf Grund des nichtflüchtigen Charakters ionischer Flüssigkeiten zu deren Reinigung nicht möglich. Folglich muss bereits bei der Synthese binärer Systeme eine möglichst hohe Reinheit angestrebt werden. Beim Austausch eines Chlorid-Ions gegen das jeweils gewünschte Anion muss z. B. sichergestellt werden, dass keine Halogenidionen im System verbleiben. Auch Rückstände der zur Synthese verwendeten Säure können zu einer unerwünschten chemischen Reaktivität führen. Hohe Reinheiten bei der Synthese binärer ionischer Flüssigkeiten gewährleistet in der Regel der Anionenaustausch über einen Ionenaustauscher.

Natürlich können die beschriebenen Methoden auch genutzt werden, um bisher unbekannte Kombinationen von Kationen und Anionen herzustellen, die ebenfalls zu niedrig schmelzenden Salzen führen können. Außerdem besteht die Möglichkeit, durch Mischen mehrerer unterschiedlicher Salze zu ionischen Flüssigkeiten mit neuen Eigenschaften zu gelangen.<sup>[35]</sup>

### 3. Charakteristische Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten lassen sich durch die geeignete Auswahl der verwendeten Kationen und Anionen in einem weiteren Bereich gezielt variieren. Dabei besteht die Möglichkeit durch stufenweise Abstimmung relevanter Lösungsmittel Eigenschaften des ionischen Reaktionsmediums auf ein konkretes Anwendungsziel hin zu optimieren. In einigen Veröffentlichungen werden ionische Flüssigkeiten aus diesem Grund als „designer solvents“ bezeichnet.<sup>[36]</sup>


Im folgenden Abschnitt wird versucht, die Beziehungen zwischen den Strukturmerkmalen einer ionischen Flüssigkeit und ihren wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften an einigen ausgewählten Beispielen darzustellen.

#### 3.1. Schmelzpunkt

Zentrales Kriterium zur Beurteilung ionischer Flüssigkeiten ist definitionsgemäß ihr Schmelzpunkt. Von besonderer Bedeutung ist daher die Frage, welche Beziehung zwischen der Struktur und der chemischen Zusammensetzung einer ionischen Flüssigkeit und der Lage ihres Schmelzpunktes besteht.

Ein Vergleich der Schmelzpunkte unterschiedlicher Chloridsalze macht den Einfluss des Kations deutlich: Während für Alkalichloride hohe Schmelzpunkte charakteristisch sind, weisen Chloride mit geeigneten organischen Kationen Schmelztemperaturen unter 150 °C auf (Tabelle 4).<sup>[6c, 37]</sup>

Tabelle 4. Schmelzpunkte unterschiedlicher Chloride.

Salz	Schmp. [°C]
NaCl	803
KCl	772
 Cl <sup>-</sup>	<div>R = R' = Me ([MMIM]Cl)<sup>[a]</sup> 125</div> <div>R = Me, R' = Et ([EMIM]Cl) 87</div> <div>R = Me, R' = nBu ([BMIM]Cl) 65</div>

[a] MMIM = 1,3-Dimethylimidazolium-Ion.

In der Literatur werden folgende Merkmale für Kationen niedrig schmelzender Salze diskutiert: Niedrige Symmetrie, geringe intermolekulare Wechselwirkungen (etwa durch die Vermeidung von Wasserstoffbrückenbindungen)<sup>[16a, 38]</sup> und eine gute Ladungsverteilung.<sup>[39]</sup>

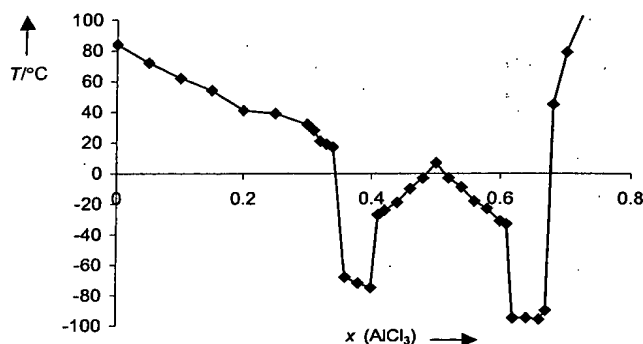
Auch das Anion hat einen Einfluss auf die Lage des Schmelzpunktes. Ein Vergleich der Schmelzpunkte unterschiedlicher Salze mit dem 1-Ethyl-3-methylimidazolium (EMIM)-Ion verdeutlicht, dass in der Regel eine Vergrößerung des Anions bei gleicher Ladung zu einer weiteren Schmelzpunktniedrigung führt (Tabelle 5).

Bei ionischen Flüssigkeiten, die durch Reaktion eines Halogenids [Kation]<sup>+</sup>X<sup>-</sup> mit einer Lewis-Säure MX<sub>3</sub> gebildet werden, hat ferner das molare Verhältnis der beiden Edukte einen Einfluss auf die Lage des Schmelzpunktes (Abbildung 2).<sup>[40]</sup>

Tabelle 5. Einfluss unterschiedlicher Anionen auf den Schmelzpunkt von Imidazoliumsalzen.

Imidazoliumsalz	Schmp [°C]	Lit.
[EMIM]Cl	87	[6c]
[EMIM]NO <sub>2</sub>	55	[14]
[EMIM]NO <sub>3</sub>	38	[14]
[EMIM]AlCl <sub>4</sub>	7	[40]
[EMIM]BF <sub>4</sub>	6 <sup>[a]</sup>	[17d]
[EMIM]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	-9	[16a]
[EMIM]CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	-14	[16a]

[a] Glasübergang.

Abbildung 2. Experimentelles Phasendiagramm des Systems [EMIM]Cl/AlCl<sub>3</sub> (EMIM = 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Ion).

Wie bereits gezeigt wurde, liegt im System [EMIM]Cl/AlCl<sub>3</sub> nur in der exakten 1:1-Mischung beider Komponenten ein quasi-binäres System mit dem Anion AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> vor. Die Tatsache, dass gerade bei dieser Zusammensetzung ein lokales Maximum der Schmelztemperatur auftritt, deutet auf einen schmelzpunktsenkenden Einfluss mehrerer Anionen in der ionischen Flüssigkeit hin.

### 3.2. Dampfdruck und thermische Stabilität

Ionische Flüssigkeiten haben keinen messbaren Dampfdruck. Dies ist aus verfahrenstechnischer Sicht ein großer Vorteil, da auf diese Weise die destillative Trennung eines Reaktionsgemisches als effektive Methode zur Produktabtrennung stark vereinfacht wird. Die bekannten Probleme durch Azeotropbildung zwischen Lösungsmittel und Produkten treten nicht auf.

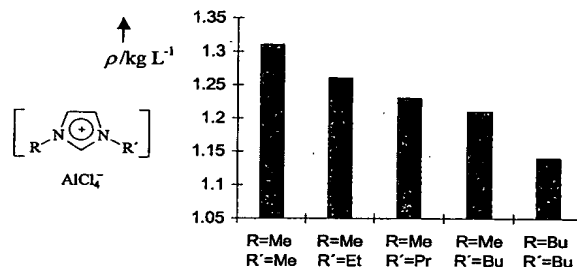
Die thermische Stabilität vieler ionischer Flüssigkeiten ist durch die Reaktivität ihrer Heteroatom-Kohlenstoff- bzw. ihrer Heteroatom-Wasserstoff-Bindungen begrenzt. Eine deutlich eingeschränkte thermische Stabilität weisen beispielsweise ionische Flüssigkeiten auf, die direkt durch Protonierung einesamins oder Phosphans gebildet wurden. Viele Schmelzen mit Trialkylammonium-Ionen zersetzen sich (je nach Siedepunkt des jeweiligen Amins und der Säure) bereits bei Temperaturen von weniger als 80°C im Hochvakuum. Bei ionischen Flüssigkeiten, die durch Alkylierung einesamins oder Phosphans gebildet wurden, hängt die Neigung zu thermischen Umalkylierungs- und Dealkylierungsreaktionen (Rückreaktion der Quaternisierung) stark von der Natur des Anions ab. Während für viele quartäre

Ammoniumsalze mit Chlorid-Ionen 150°C bereits als obere Grenze der Arbeitstemperatur angesehen werden muss, ist beispielsweise EMIM-Tetrafluoroborat bis rund 300°C<sup>[41]</sup> und [EMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] (Schmp. -3°C) sogar bis über 400°C stabil.<sup>[16a]</sup> Im Unterschied zu Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln weisen einige ionische Flüssigkeiten folglich einen Flüssigkeitsbereich von über 400 Grad auf.

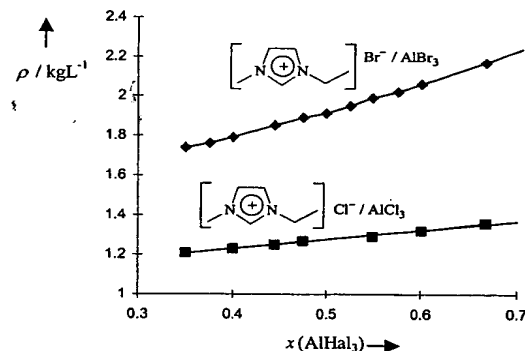
### 3.3. Dichte

Die Abhängigkeit der Dichte einer ionischer Flüssigkeit vom verwendeten Kation und Anion lässt sich eindrucksvoll am Beispiel der Chloroaluminat- und Bromoaluminat-Schmelzen verdeutlichen.

Beim Vergleich von Chloroaluminat-Schmelzen mit unterschiedlichen Kationen wird ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen der Dichte und der Länge der *N*-Alkylkette am Imidazolium-Kation deutlich (Abbildung 3).<sup>[40]</sup> Allgemeiner lässt sich folgern, dass die Dichte ähnlicher ionischer Flüssigkeiten umso niedriger liegt, je sperriger das organische Kation ist. Geringfügige Strukturveränderungen am Kation erlauben eine Feineinstellung der Dichte.

Abbildung 3. Abhängigkeit der Dichte  $\rho$  von 1,3-Dialkylimidazoliumtetrachloroaluminat-Schmelzen von der Art der beiden Alkylgruppen; Messtemperatur 60°C,  $x(\text{AlCl}_3) = 0,5$ .

Durch Variationen am Anion lassen sich in einigen Fällen deutlichere Effekte erzielen. Mit Bromoaluminat-Schmelzen gelingt es beispielsweise, Dichtebereiche zu erschließen, die für gebräuchliche organische Lösungsmittel eher ungewöhnlich sind (Abbildung 4).<sup>[42]</sup> Auch die Dichtebestimmung von

Abbildung 4. Abhängigkeit der Dichte  $\rho$  von zwei EMIM-Tetrahalogenaluminat-Schmelzen vom Molenbruch an Aluminiumtrihalogenid bei 60°C.

ionischen Flüssigkeiten mit Trifluormethansulfonat(Triflat)- oder Trifluoracetat-Ionen bestätigt das allgemeinere Ergebnis, dass durch die Wahl des Anions ein gewisser Dichtebereich festgelegt wird, innerhalb dessen durch geeignete Wahl des Kations eine Feinabstufung möglich ist.<sup>[16a]</sup>

### 3.4. Viskosität

Die Viskosität ionischer Flüssigkeiten wird wesentlich von deren Neigung zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen und der Stärke der van-der-Waals-Wechselwirkungen bestimmt.<sup>[16a]</sup>

Die Auswirkung der Wasserstoffbrückenbindung wird beispielsweise deutlich, wenn man die Viskositäten unterschiedlich zusammengesetzter Chloroaluminat-Schmelzen vergleicht (Abbildung 5).<sup>[40]</sup> Der Viskositätsanstieg um mehr als

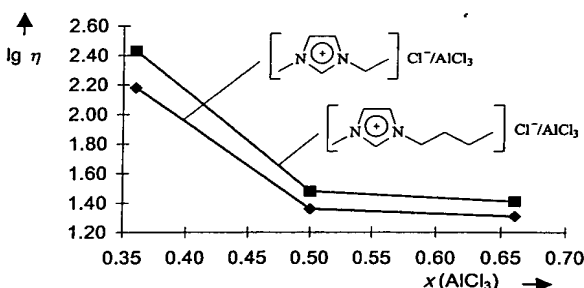


Abbildung 5. Abhängigkeit der dynamischen Viskosität  $\eta$  [cP] zweier 1,3-Dialkylimidazoliumtetrachloroaluminat-Schmelzen vom Molenbruch an Aluminiumtrichlorid bei 25°C.

eine Zehnerpotenz bei ionischen Flüssigkeiten mit  $x(\text{AlCl}_3) < 0,5$  beruht auf der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasserstoffatomen des Imidazolium-Kations und dem basischen Chlorid-Ion. Diese Aussage wird durch IR-<sup>[43]</sup> und Röntgenspektroskopie,<sup>[44]</sup> ROESY-NMR-Spektroskopie und theoretische Rechnungen<sup>[45]</sup> gestützt. In aciden Gemischen liegen dagegen die Anionen  $\text{AlCl}_4^-$  und  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  vor, deren negative Ladung wesentlich besser verteilt ist. Dies führt zu schwächeren Wasserstoffbrückenbindungen und einer deutlich niedrigeren Viskosität.

Ein Vergleich der Viskositäten unterschiedlicher hydrophober ionischer Flüssigkeiten mit dem 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium(BMIM)-Ion verdeutlicht darüber hinaus das Zusammenspiel von van-der-Waals-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindung (Tabelle 6).<sup>[16a]</sup> Beim Übergang vom Triflat zum  $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ -Ion sowie vom Trifluoracetat zum  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$ -Ion wird ein deutlicher Viskositätsanstieg beobachtet. Offensichtlich führen die größeren van-der-Waals-Wechselwirkungen im Fall des  $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ - und des  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$ -Ions zu einer höheren Viskosität der ionischen Flüssigkeit. Beim Vergleich der Viskositäten von  $[\text{BMIM}]\text{CF}_3\text{SO}_3$  und  $[\text{BMIM}](\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ , erhält man dagegen trotz höherer van-der-Waals-Wechselwirkungen eine niedrigere

Tabelle 6. Dynamische Viskositäten  $\eta$  unterschiedlicher 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium(BMIM)-Salze bei 20°C.

Anion $[\text{A}]^-$	$\eta$ [cP]
$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	90
$n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$	373
$\text{CF}_3\text{COO}^-$	73
$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$	182
$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	52

Viskosität für die ionische Flüssigkeit mit dem  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ -Ion. In diesem Fall wird der eigentlich zu erwartende Viskositätsanstieg durch die fast vollständige Unterdrückung von Wasserstoffbrückenbindungen überkompensiert.

Auch die Struktur des Kations beeinflusst die Viskosität der ionischen Flüssigkeit. Die niedrigsten Viskositäten werden meist für Schmelzen mit dem EMIM-Ion erreicht, das eine ausreichende Beweglichkeit der Seitenkette mit einer niedrigen Molekülmasse verbindet. Längere oder fluoridierte Alkylketten führen zu höheren Viskositäten auf Grund der höheren van-der-Waals-Wechselwirkungen.<sup>[16a]</sup>

Die Viskosität ionischer Flüssigkeiten kann bereits durch geringe Temperaturerhöhung<sup>[40, 46]</sup> oder durch die Zugabe von kleinen Mengen an organischen Cosolventien<sup>[47]</sup> z. T. deutlich herabgesetzt werden.

### 3.5. Solvatationsstärke und Löslichkeitseigenschaften

Besondere Aufmerksamkeit verdient die gezielte Einstellung eines gewünschten Löslichkeitsverhaltens der ionischen Flüssigkeit durch die geeignete Wahl von Kation und Anion.

Der Einfluss des Kations zeigt sich z. B. bei Untersuchungen zur Löslichkeit von 1-Octen in unterschiedlichen Toluolsulfonat(Tosylat)-Schmelzen (Abbildung 6).<sup>[25]</sup> Man erkennt, dass mit zunehmendem unpolarem Charakter des Kations die Löslichkeit von 1-Octen in der Schmelze deutlich zunimmt. Mit dem Methyltri-*n*-octylammoniumtosylat wird bereits ein einphasiges Reaktionsgemisch erhalten. Das Beispiel zeigt, dass durch die Variation von Alkylresten am Kation ionische Flüssigkeiten eine stufenweise Regulierung der Löslichkeitseigenschaften möglich ist.

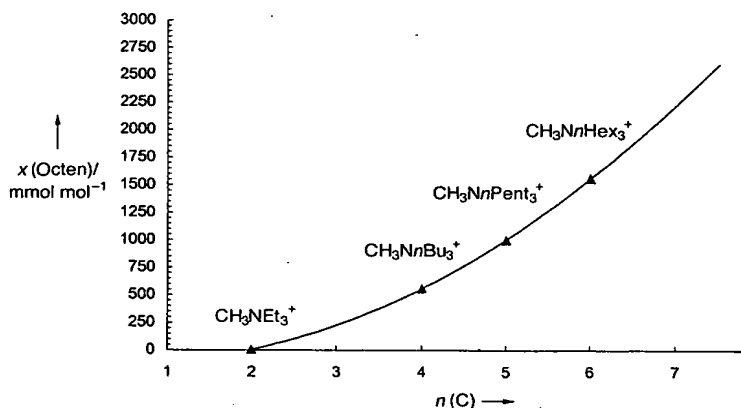


Abbildung 6. Löslichkeit von 1-Octen in vier Tri-*n*-alkylmethylammoniumtosylat-Schmelzen bei 80°C.  $n(\text{C})$  = Zahl der C-Atome des Alkylrestes.

Der Einfluss des Anions lässt sich eindrucksvoll am Beispiel der Wasserlöslichkeit unterschiedlicher Schmelzen mit dem BMIM-Ion veranschaulichen. Während z. B. [BMIM]Br, [BMIM]CF<sub>3</sub>COO und [BMIM]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> hervorragend wasserlöslich sind, bilden ionische Flüssigkeiten mit dem gleichen Kation, aber einem PF<sub>6</sub><sup>-</sup> oder (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>-Anion mit Wasser zweiphasige Gemische. Bei [BMIM](CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N wird der Wassergehalt der ionischen Flüssigkeit bei 20°C mit lediglich 1.4 Massenprozent angegeben.<sup>[16a]</sup>

Für ionische Flüssigkeiten, die eine Mischungslücke mit Wasser aufweisen, ergeben sich interessante Anwendungen im Bereich der Stofftrennung durch Flüssig-flüssig-Extraktion. Die Gruppe um Rogers untersuchte beispielsweise das Löslichkeitsverhalten unterschiedlicher Säuren und Basen im Zweiphasensystem Wasser/[BMIM]PF<sub>6</sub> in Abhängigkeit vom pH-Wert der Wasserphase.<sup>[48]</sup> Die Ergebnisse zeigen interessanterweise eine erhöhte Löslichkeit der neutralen Substanzen in der ionischen Phase, während sich ionische Substrate bevorzugt in der wässrigen lösen. Die Autoren folgern, dass die ionische Flüssigkeit [BMIM]PF<sub>6</sub> hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser starke Ähnlichkeit zu organischen Lösungsmitteln aufweist. In extraktiven Verfahren zur Stofftrennung halten sie die Substitution flüchtiger organischer Lösungsmittel durch geeignete ionische Flüssigkeiten für viel versprechend.

Viele ionische Flüssigkeiten sind mit organischen Lösungsmitteln vollständig mischbar, wenn deren Dielektrizitätskonstante einen charakteristischen Grenzwert übersteigt. Die Lage dieses Grenzwertes scheint für jede Kation/Anion-Kombination spezifisch zu sein (Tabelle 7).<sup>[16a]</sup>

Bemerkenswert ist auch die Löslichkeit von überkritischem CO<sub>2</sub> (scCO<sub>2</sub>) in [BMIM]PF<sub>6</sub>, die kürzlich von der Gruppe um Brennecke untersucht wurde.<sup>[49]</sup> Im zweiphasigen System scCO<sub>2</sub>/[BMIM]PF<sub>6</sub> lösen sich bei 80 bar CO<sub>2</sub>-Druck rund 60 Mol-% CO<sub>2</sub> in der ionischen Flüssigkeit, deren Volumen dabei aber nur um 10–20% zunimmt. Als erste Anwendung dieses interessanten Zweiphasensystems untersuchten die Autoren die Extraktion von Naphthalin aus der ionischen Flüssigkeit. Dabei gelang eine vollständige Rückgewinnung des Naphthalins, ohne dass der Extrakt mit der ionischen Flüssigkeit kontaminiert wurde.

Ohne Zweifel liegt in der geschickten Nutzung der außerordentlichen Löslichkeitseigenschaften ionischer Flüssigkeiten ein Schlüssel zum erfolgreichen Einsatz dieser neuartigen Lösungsmittel. Es sind jedoch weitere systematische Untersuchungen nötig, um hier das Potential voll ausschöpfen zu können.

Einen viel versprechenden Ansatz bietet beispielsweise die Untersuchung der Polarität ionischer Flüssigkeiten: Die

Polarität eines Lösungsmittels wird üblicherweise auf rein empirischem Weg bestimmt. Man untersucht dabei einen gut bekannten, leicht messbaren und stark solvensabhängigen Prozess in einer großen Zahl unterschiedlicher Lösungsmittel, z. B. das Absorptionsverhalten eines solvatochromen Farbstoffs. Aus den ermittelten Absorptionsmaxima werden empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität abgeleitet, die ein umfassenderes Maß des Solvatationsvermögens eines Lösungsmittels darstellen als seine einzelnen physikalischen Konstanten.<sup>[50]</sup> Unter den zahlreichen, empirischen Polaritätsskalen hat sich insbesondere die 1963 von Dimroth et al. eingeführte<sup>[51]</sup> und von Reichardt et al. seit 1971 weiterentwickelte  $E_{\text{T}}(30)$ -Scala bewährt, die auf der Solvatochromie eines Pyridinium-*N*-phenolat-Betainfarbstoffs basiert.<sup>[52]</sup> Diese Methode konnte auch erfolgreich zur Bestimmung der Polarität einer kleinen Zahl ionischer Flüssigkeiten genutzt werden. Die dabei erhaltenen Ergebnisse belegen die beachtliche Variationsbreite der Lösungsmittelpolarität ionischer Flüssigkeiten. Während beispielsweise die Polarität von Tetra-*n*-hexylammoniumbenzoat mit einem  $E_{\text{T}}(30)$ -Wert von 0.41 im Bereich der Polarität von DMF liegt,<sup>[53]</sup> wurde für Ethylammoniumnitrat ein  $E_{\text{T}}(30)$ -Wert von 0.95 bestimmt, was einer Polarität zwischen der von CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH und Wasser entspricht.<sup>[4, 54]</sup> Die Untersuchung von [BMIM]PF<sub>6</sub> nach dem gleichen Verfahren ergab einen  $E_{\text{T}}(30)$ -Wert, der auf eine Polarität schließen lässt, die ähnlich hoch ist wie die von Methanol.<sup>[55]</sup>

Allerdings haben jüngste Untersuchungen der Gruppe um Armstrong die Frage aufgeworfen, inwieweit die chemische Natur des solvatochromen Farbstoffs Einfluss auf das Ergebnis der Polaritätsuntersuchung einer ionischen Flüssigkeit nimmt. Sie belegten GC-Säulen mit unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten und verglichen die Retentionszeiten einer großen Zahl von Testsubstanzen.<sup>[56]</sup> Dabei erhielten sie Hinweise auf ein unterschiedliches Polaritätsverhalten von ionischen Flüssigkeiten gegenüber polaren und unpolaren Verbindungen. [BMIM]PF<sub>6</sub> verhielt sich beispielsweise gegenüber unpolaren Substanzen (z. B. *n*-Octan) wie eine unpolare stationäre Phase, während Testsubstanzen mit Protonendonoreigenschaften sehr lange Retentionszeiten aufwiesen. Die Autoren sprechen von einem dualen Polaritätsverhalten der untersuchten ionischen Flüssigkeit.

Leider ist die Zahl systematischer Arbeiten zur Polarität ionischer Flüssigkeiten noch sehr begrenzt. Um für eine gegebene Lösungsmittelanwendung eine geeignete ionische Flüssigkeit zu finden, sind weitere Untersuchungen, die effiziente Auswahlkriterien an die Hand geben, sehr wünschenswert.

Tabelle 7. Mischbarkeit unterschiedlicher ionischer Flüssigkeiten mit 1-Ethyl-3-methylimidazolium(EMIM)-Ion in organischen Lösungsmitteln mit der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$ .<sup>[a]</sup>

Lösungsmittel	[EMIM]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	[EMIM]CF <sub>3</sub> COO	[EMIM] <i>n</i> -C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> COO	[BMIM]CF <sub>3</sub> COO	[BMIM] <i>n</i> -C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> COO
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( $\epsilon$ = 8.93)	m	m	m	m	m
THF ( $\epsilon$ = 7.58)	m	m	m	m	m
Ethylacetat ( $\epsilon$ = 6.02)	m	tm	tm	m	m
Toluol ( $\epsilon$ = 2.38)	nm	nm	nm	nm	nm
1,4-Dioxan ( $\epsilon$ = 2.01)	nm	nm	nm	nm	nm

[a] m: mischbar; tm: teilweise mischbar; nm: nicht mischbar.

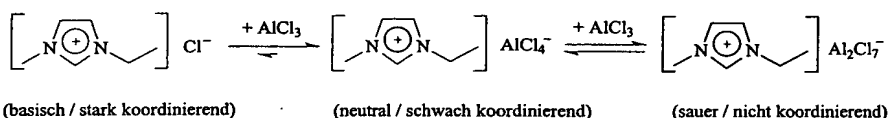
### 3.6. Acidität und Koordinationsfähigkeit

Die Acidität und die koordinativen Eigenschaften einer ionischen Flüssigkeit werden wesentlich von der Natur des verwendeten Anions geprägt. Zwischen „stark basisch/stark koordinierend“ und „stark sauer/praktisch nicht koordinierend“ können durch die Auswahl eines geeigneten Anions zahlreiche Zwischenstufen eingestellt werden (Tabelle 8).<sup>[30]</sup>

Tabelle 8. Koordinative Eigenschaften unterschiedlicher Anionen.

basisch/stark koordinierend	Acidität/Koordination neutral/schwach koordinierend	sauer/nicht koordinierend
Cl <sup>-</sup>	AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>-</sup>
Ac <sup>-</sup>	CuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Al <sub>3</sub> Cl <sub>10</sub> <sup>-</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Cu <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	Cu <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>-</sup>

Noch einmal sei hier auf die Systeme hingewiesen, bei denen durch Zugabe einer Lewis-Säure (z. B. AlCl<sub>3</sub>) aus einem basischen Anion (z. B. Cl<sup>-</sup>) ein neutrales (z. B. AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>) oder ein saures Anion (z. B. Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup>) gebildet wird. In Schema 3 ist dieses Verhalten am Beispiel einer EMIM-

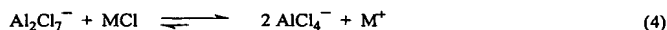


Schema 3. Steuerung der Acidität ionischer Flüssigkeiten über das Verhältnis von Halogenid zu Lewis-Säure am Beispiel einer EMIM-Chloroaluminat-Schmelze.

Chloroaluminat-Schmelze dargestellt. Chloroaluminat-Schmelzen bezeichnet man daher als basisch, wenn ihr molarer Anteil an AlCl<sub>3</sub> kleiner als 0.5 ist. Bei einem AlCl<sub>3</sub>-Anteil von exakt 0.5, bei dem praktisch nur das Anion AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> vorliegt, spricht man von einer neutralen Schmelze.<sup>[22a]</sup> Schließlich bezeichnet man eine Chloroaluminat-Schmelze als acide, falls der AlCl<sub>3</sub>-Anteil größer als 0.5 ist. In solchen aciden Schmelzen liegen die Anionen Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup> und Al<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub><sup>-</sup> vor, die wie sehr starke Lewis-Säuren wirken.<sup>[27]</sup>

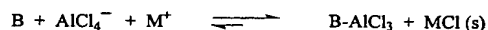
Zwei weitere Phänomene im Bereich der Säure/Base-Chemie ionischer Flüssigkeiten verdienen Beachtung. Es handelt sich dabei um die so genannte „latente Acidität“ und um die „Superacidität“ von Protonen in ionischen Flüssigkeiten.

Die latente Acidität ionischer Flüssigkeiten tritt bei der Zugabe schwacher Basen zu neutral gepufferten Chloroaluminat-Schmelzen auf. Solche Schmelzen entstehen, wenn man z. B. ein Alkalimetallchlorid (MCl) im Überschuss zu einer aciden Chloroaluminat-Schmelze gibt.<sup>[57]</sup> MCl reagiert dabei nach Gleichung (4) mit dem aciden Chloroaluminat-Dimer



bis zur Neutralität der Schmelze. Von einer gepufferten Schmelze spricht man, weil bei einer erneuten Zugabe der

Säure AlCl<sub>3</sub> die Neutralität der Schmelze durch Reaktion mit dem überschüssigen Alkalimetallchlorid erhalten bleibt. Die latente Acidität dieser an sich neutralen System macht sich dagegen bemerkbar, wenn man eine schwach Base (B) wie *N,N*-Dimethylanilin, Pyrrol oder Acetylferrocen zugibt.<sup>[58]</sup> Es bildet sich unter Ausfällung des Alkalimetallchlorids MCl das Addukt aus der zugegebenen Base und AlCl<sub>3</sub> [Gl. (5)].



Ohne überschüssige Alkalimetallkationen tritt die Reaktion nicht auf. Die latente Acidität unterschiedlicher ionischer Flüssigkeiten konnte bereits quantitativ bestimmt werden.<sup>[5]</sup> In unserer Gruppe wurden ionische Flüssigkeiten mit latenter Acidität erfolgreich als Lösungsmittel in der Ni-katalysierten Oligomerisierung von 1-Buten eingesetzt (siehe Abschnitt 4.8).<sup>[60]</sup>

Daneben ist die Superacidität von Protonen in einigen ionischen Flüssigkeiten bemerkenswert. Sie tritt auf, wenn man starke Mineralsäuren in aciden ionischen Flüssigkeiten löst.<sup>[61]</sup> Smith und Mitarbeiter haben die Acidität solcher Protonen in ionischen Flüssigkeiten untersucht, indem sie in einer Lösung von HCl-Gas in aciden [EMIM]Cl/AlCl<sub>3</sub>-Schmelzen Arylverbindungen protonierten. Mit Hilfe ultraspektroskopischer Methoden konnte die Acidität der Protonen in der Schmelze quantitativ bestimmt werden.<sup>[61a]</sup> In Abhängigkeit von der Acidität der Schmelze ergaben sich Säurestärken, die deutlich über der von 100-proz. Schwefelsäure liegen (Abbildung 7).<sup>[62]</sup>

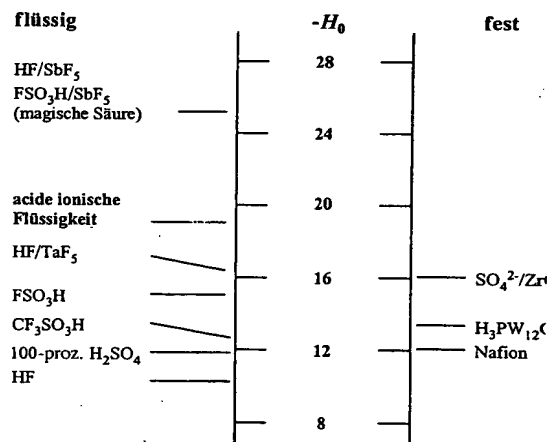
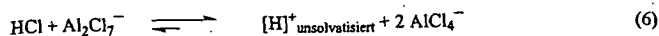


Abbildung 7. Vergleich der Säurestärken superacider ionischer Flüssigkeiten mit denen herkömmlicher Supersäuren.

Die superaciden Eigenschaften der Protonen in aciden Chloroaluminat-Schmelzen werden durch eine Reaktion zwischen dem gelösten HCl und den aciden Spezies der Schmelze erklärt, wodurch extrem schwach solvatisierte



und damit sehr reaktive Protonen freigesetzt werden [Gl. (6)].



Im Unterschied zu herkömmlichen-supersauren Systemen sind superacide ionische Flüssigkeiten wesentlich einfacher und sicherer zu handhaben.<sup>[61a]</sup> Sie könnten daher für einige Anwendungen viel versprechende Alternativen zu den bisher eingesetzten Supersäuren sein.

Schließlich soll darauf hingewiesen werden, dass auch das Kation einer ionischen Flüssigkeit Einfluss auf die Acidität des Systems nehmen kann. So wird beispielsweise dem Imidazolium-Ion selbst auch eine schwache Lewis-Acidität zugeschrieben. Die katalytische Wirkung von Imidazoliumbromid-Schmelzen in Diels-Alder-Reaktionen wird unter anderem auf diese geringe Acidität des Imidazolium-Ions zurückgeführt.<sup>[63]</sup> Außerdem weist das H-Atom in 2-Position eines Imidazolium-Ions eine merkliche Brønsted-Acidität auf.<sup>[64]</sup> Für Reaktionen mit Übergangsmetallkomplexen ist dies von besonderer Bedeutung, da in Gegenwart von Basen in diesen Systemen in situ Carbenkomplexe entstehen können.<sup>[65]</sup>

### 3.7. Handhabbarkeit und Verfügbarkeit

Die Handhabbarkeit ionischer Flüssigkeiten hängt wesentlich von der Hydrolysestabilität des Anions ab. Während beispielsweise ionische Flüssigkeiten mit Nitrat-, Benzolsulfonat- oder [Bis(trifluormethylsulfonyl)amid-Ionen luft- und wasserstabil sind, ja sogar in Wasser synthetisiert werden können, müssen Systeme mit Chloroaluminat-Anionen als extrem hygroskopisch und hydrolyselabil eingestuft werden. Erschwerend kommt hinzu, dass Wasserspuren in Chloroaluminat-Schmelzen mit den Anionen der Schmelze unter Freisetzung von superaciden Protonen reagieren. Letztere führen zu unerwünschten Nebenreaktionen und weisen ein erhebliches Korrosionspotential auf. Da eine vollständig wasserfreie Herstellung von Chloroaluminat-Schmelzen schwierig ist (eine ausführliche Behandlung protischer und oxidischer Verunreinigungen in Chloroaluminat-Schmelzen findet sich in Weltons Übersichtsartikel<sup>[19]</sup>) wird man von Fall zu Fall entscheiden müssen, welches Maß an Verunreinigungen in diesen Systemen für die jeweilige Anwendung tolerierbar ist. Als Fazit bleibt, dass die Handhabbarkeit und Stabilität ionischer Flüssigkeiten nicht pauschal bewertet werden kann, sondern insbesondere von der Natur des verwendeten Anions abhängt.

Bis vor kurzem war die kommerzielle Verfügbarkeit von ionischen Flüssigkeiten sehr begrenzt. Nur wenige Systeme konnten über den Chemikalienhandel in Kleinstmengen (bis 25 g) bezogen werden.<sup>[66]</sup> Seit Ende 1999 sind zahlreiche ionische Flüssigkeiten auch in größeren Mengen (bis 5 Liter) kommerziell erhältlich.<sup>[67]</sup> Bei wachsender Nachfrage ist davon auszugehen, dass insbesondere die Produzenten der Vorstufen (etwa der Amine) als Anbieter für ionische

Flüssigkeiten auftreten werden. In diesem Fall kann auch von deutlich sinkenden Preisen ausgegangen werden.

In diesem Zusammenhang soll darauf hingewiesen werden, dass ionische Flüssigkeiten nach ihrer Verwendung meist einfach zurückgewonnen, gegebenenfalls gereinigt und mehrfach eingesetzt werden können. Die Kosten für eine ionische Flüssigkeit sind also im Idealfall als einmalige Investition zu betrachten.

### 3.8. Umweltaspekte

In jüngster Zeit werden ionische Flüssigkeiten häufig als aussichtsreiche Lösungsmittel für „saubere Prozesse“ und eine „Grüne Chemie“ diskutiert.<sup>[36, 68]</sup> Diese beiden Schlagwörter stehen für aktuelle Bestrebungen, die Menge an Neben- und Koppelprodukten, aber auch den Verbrauch an Lösungsmitteln und Katalysatoren in chemischen Prozessen zu verringern. Vor allem in Bezug auf den Lösungsmittel- und Katalysatorverbrauch kann die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten einen Beitrag leisten.

Im Unterschied zu flüchtigen, organischen Lösungs- und Extraktionsmitteln haben ionische Flüssigkeiten keinen messbaren Dampfdruck. Ein Verlust des Lösungsmittels durch Verdampfung tritt daher nicht auf. Ökologische und sicherheitstechnische Probleme, die durch das Ausgasen flüchtiger, organischer Lösungsmittel auftreten, lassen sich ebenfalls durch die Verwendung eines nichtflüchtigen, ionischen Reaktionsmediums vermeiden.

In Bezug auf die angestrebte Verringerung des Katalysatorverbrauchs ergeben sich durch die Verwendung ionischer Flüssigkeiten zwei Ansatzpunkte: Zum einen bieten die speziellen Löslichkeitseigenschaften des ionischen Reaktionsmediums häufig die Chance einer zweiphasigen Reaktionsführung. Unter Nutzung der Mischungslücke zwischen ionischer Katalysatorphase und Produkten kann in diesem Fall der Katalysator effektiv vom Produkt abgetrennt und mehrfach eingesetzt werden. Zum anderen erlaubt die nichtflüchtige Natur des ionischen Lösungsmittels eine effektive Produktabtrennung durch Destillation. Auch hier besteht die Möglichkeit, die isolierte, ionische Katalysatorphase wiederzuverwenden. In beiden Fällen wird die Gesamtaktivität des eingesetzten Katalysators gesteigert und der Katalysatorverbrauch bezogen auf das hergestellte Produkt herabgesetzt.

Vor allem in Prozessen mit supersauren Katalysatoren könnte aus ökologischen und sicherheitstechnischen Gründen die Verwendung ionischer Flüssigkeiten Bedeutung erlangen. Die Substitution von HF durch nichtflüchtige superacide ionische Flüssigkeiten ist diesbezüglich eine viel versprechende Alternative.

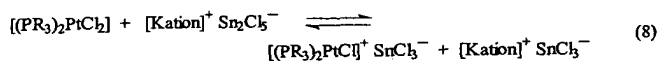
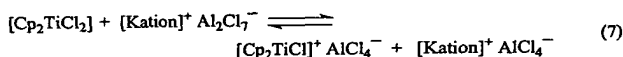
Mittlerweile wird durch eine Vielzahl von Reaktionsbeispielen (siehe dazu Abschnitt 4) belegt, dass die Verwendung ionischer Flüssigkeiten tatsächlich zu unter ökologischen Gesichtspunkten stark verbesserten Verfahren führen kann. Wir halten daher aus heutiger Sicht ihre Einordnung als „Green Solvents“ für gerechtfertigt. Gleichwohl muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass toxikologische und ensorgungstechnische Aspekte bisher weitgehend unerforscht geblieben sind.

#### 4. Ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel für Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen

Ionische Flüssigkeiten können metallorganische Verbindungen lösen und stehen daher als Lösungsmittel für homogen katalysierte Reaktionen zur Verfügung. In Abhängigkeit von den koordinativen Eigenschaften des verwendeten Anions (siehe Abschnitt 3.6) ist die ionische Flüssigkeit dabei als Cokatalysator oder als inertes Lösungsmittel zu betrachten.

So verhalten sich beispielsweise ionische Flüssigkeiten mit Tetrafluoroborat- und Hexafluorophosphat-Ionen in den meisten Reaktionen (Ausnahmen siehe z. B. in Abschnitt 4.5) als inerte Lösungsmittel. In diesem Fall stellt die ionische Flüssigkeit lediglich ein schwach koordinierendes, polares Medium für den Übergangsmetallkatalysator dar, das sich durch spezielle Löslichkeitseigenschaften gegenüber den Edukten/Produkten auszeichnen kann. Häufig sind Kombinationen von Lösungsmitelegenschaften realisierbar, die mit traditionellen polaren, organischen Lösungsmitteln oder mit Wasser nicht erreicht werden können.

Bei ionischen Flüssigkeiten, die durch Reaktion eines Halogenids mit einer Lewis-Säure gebildet werden (z. B. Chloroaluminat- oder Chlorostannat-Schmelzen), spielt die ionische Flüssigkeit dagegen in der Regel die Rolle eines Cokatalysators. Grund dafür ist die stets (wenigstens latent) vorhandene Lewis-Acidität oder Lewis-Basizität, die zu starken Wechselwirkungen mit dem Katalysatorkomplex führt. In vielen Fällen nutzt man die Lewis-Acidität einer ionischen Flüssigkeit, um neutrale Katalysatorvorstufen in situ in die kationische, aktive Katalysatorverbindung zu überführen. Beispiele hierfür sind die Aktivierung von  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]^{[13]}$  in aciden Chloroaluminat-Schmelzen sowie die Aktivierung von  $[(\text{PR}_3)_2\text{PtCl}_2]$  in ionischen Flüssigkeiten mit Chlorostannat-Ionen<sup>[31c]</sup> [Gl. (7) und (8)].



Die Gründe, ionische Flüssigkeiten als Alternativlösungsmittel in bekannten Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen zu untersuchen, sind vielfältig. Neben dem verfahrenstechnischem Vorteil ihrer nichtflüchtigen Natur, ist die Untersuchung neuer Zweiphasenreaktionen mit ionischer Katalysatorphase besonders interessant. Dabei können durch unterschiedliche Kation/Anion-Kombination die Löslichkeitseigenschaften so gezielt eingestellt werden, dass eine systematische Optimierung der Zweiphasenreaktion z. B. hinsichtlich der Produktselektivität möglich wird: Die bevorzugte Löslichkeit nur eines Reaktanten in der Katalysatorphase sowie die In-situ-Extraktion eines Reaktionsintermediates aus der Katalysatorphase sind attraktive Möglichkeiten zur Selektivitätssteuerung in Mehrphasensystemen. Schließlich besteht vor allem bei der Verwendung ionischer Katalysatorkomplexe eine gute Chance, dass sich ionische Flüssigkeiten als überlegene Lösungsmittel im Vergleich zu

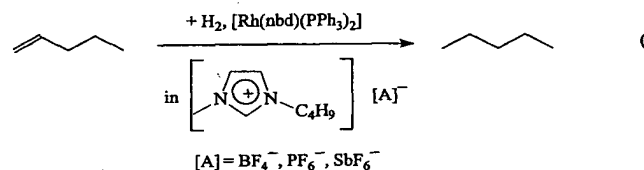
Wasser oder polaren organischen Lösungsmitteln erweisen. Deutliche Aktivitäts- und Stabilitätssteigerungen sind in diesen Fällen möglich.

In unserer Gruppe untersuchen wir seit 1995 die Reaktivität ionischer Lösungen von Übergangsmetallkatalysatoren und führen zurzeit Arbeiten zur Hydrierung, Hydroformylierung und Oxidation sowie zur Oligomerisierung von funktionalisierten und nichtfunktionalisierten Alkenen durch.

Im Folgenden soll anhand ausgewählter Reaktionen ein Überblick über die jüngsten Entwicklungen auf dem Gebiet der Übergangsmetallkatalyse in ionischen Flüssigkeiten gegeben werden.

##### 4.1. Hydrierungen

Die ersten erfolgreichen Hydrierungsexperimente in bei Raumtemperatur flüssigen ionischen Flüssigkeiten wurde 1995 von den Gruppen um de Souza<sup>[32]</sup> und Chauvin<sup>[1]</sup> durchgeführt. Die Gruppe um de Souza untersuchte die Rh-katalysierte Hydrierung von Cyclohexen in BMIM-Tetrafluoroborat. Die Gruppe um Chauvin löste den kationischen „Osborn-Komplex“  $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  (nbd = Norbornadien) in unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten mit schwach koordinierenden Anionen (z. B.  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  und  $\text{SbF}_6^-$ ) und setzte die erhaltene ionische Katalysatorlösung gemäß Gleichung (9) zur zweiphasigen Hydrierung von 1-Penten ein



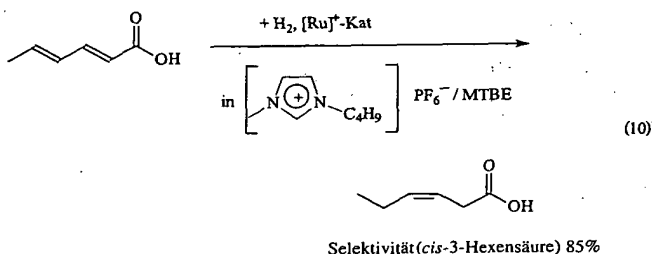
Obwohl sich die Reaktanten nur begrenzt in der Katalysatorphase lösen, ist die Hydrierungsgeschwindigkeit in  $[\text{BMIM}]\text{SbF}_6$  fast fünfmal höher als bei der entsprechenden Reaktion in Aceton. Alle eingesetzten ionischen Katalysatorlösungen konnten wiederholt verwendet werden. Der Verlust an Rhodium durch Ausbluten in die organische Phase lag unterhalb der Nachweisgrenze von 0.02 %. Diese Ergebnisse sind für den gesamten Bereich der Zweiphasenkatalyse von Bedeutung, da es hier zum ersten Mal gelang, einen Rhodiumkatalysator in einer polaren Phase zu „immobilisieren“ ohne einen eigens dafür entworfenen Liganden einzusetzen.

Außerdem gelang Chauvin et al. die selektive Hydrierung von Cyclohexadien zu Cyclohexen unter Nutzung des mehrphasigen Reaktionssystems.<sup>[15]</sup> Da die Löslichkeit von Cyclohexadien in  $[\text{BMIM}]\text{SbF}_6$  rund fünfmal höher ist als die von Cyclohexen, konnte Letzteres in einer Selektivität von 98 % bei 96 % Umsatz erhalten werden. Allerdings beobachteten die Autoren eine vollständige Unterdrückung der Hydrieraktivität des Rh-Katalysators, wenn die verwendete ionische Flüssigkeit  $\text{Cl}^-$ -Verunreinigungen enthielt.

Auch die Rhodium- und Cobalt-katalysierte Hydrierung von Butadien und 1-Hexen<sup>[32, 69]</sup> sowie die Ru-katalysier

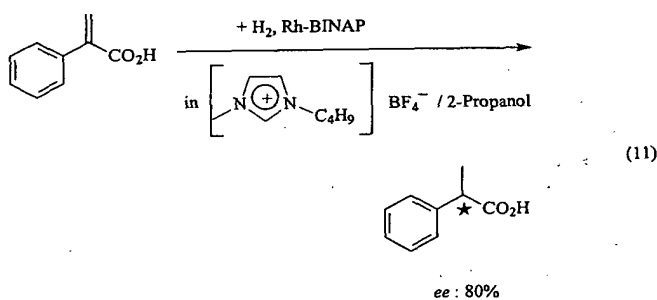
Hydrierung von Arenen<sup>[18c]</sup> und von Acrylonitril-Butadien-Copolymeren<sup>[70]</sup> wurden bereits erfolgreich in ionischen Flüssigkeiten durchgeführt.

Eine stereoselektive Hydrierung in ionischen Flüssigkeiten gelang vor kurzem an unserem Institut. Aufbauend auf Arbeiten im Zweiphasensystem Wasser/*n*-Heptan<sup>[71]</sup> konnte die Ruthenium-katalysierte Hydrierung von Sorbinsäure zu *cis*-3-Hexensäure gemäß Gleichung (10) im System [BMIM]PF<sub>6</sub>/MTBE (MTBE = Methyl-*tert*-butylether) erfolgreich durchgeführt werden.<sup>[72]</sup>



Gegenüber anderen polaren Lösungsmitteln (z. B. Glykol) beobachtet man bei der Reaktion in der ionischen Flüssigkeit eine mehr als dreimal höhere Aktivität bei ähnlicher Selektivität zugunsten der *cis*-3-Hexensäure. Nach der Reaktion konnte die ionische Katalysatorlösung durch Phasentrennung zurückgewonnen werden und mehrfach wiederverwendet werden.

Enantioselektive Hydrierungen in ionischen Flüssigkeiten sind ebenfalls möglich. Die Gruppe um Chauvin hydrierte  $\alpha$ -Acetamidozimtsäure in Gegenwart eines [Rh(cod)((-)-diop)]-Katalysators (cod = Cycloocta-1,3-dien; diop = 4,5-Bis[(diphenylphosphanyl)methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diol in einer [BMIM]SbF<sub>6</sub>-Schmelze mit 64% *ee* zu (*S*)-Phenylalanin.<sup>[15]</sup> Mit bis zu 80% *ee* konnte die Gruppe um Dupont in [BMIM]BF<sub>4</sub>-Schmelzen 2-Arylacrylsäuren mit Ru-BINAP-Katalysatoren<sup>[73]</sup> (BINAP = 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl) zu (*S*)-2-Phenylpropionsäure umsetzen [Gl. (11)]. Beide Reaktionen wurden mit Hilfe eines



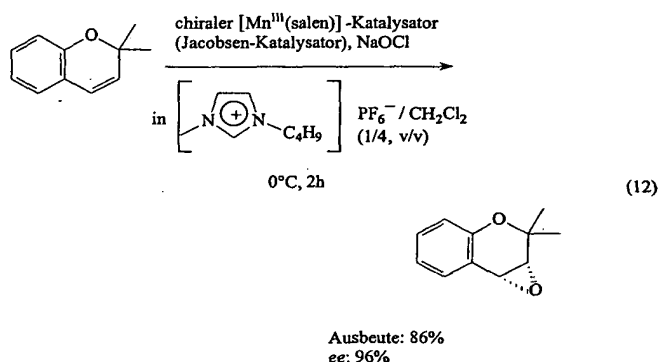
weiteren organischen Lösungsmittels (z. B. *i*PrOH) zweiphasig durchgeführt. Der Katalysator konnte nach dem Abdekantieren der Hydrierprodukte erneut mit gleicher Aktivität und Enantioselektivität eingesetzt werden.

Generell sind Übergangsmetall-katalysierte Hydrierungen in ionischen Flüssigkeiten als besonders aussichtsreich ein-

zuschätzen: Zum einen existiert eine große Anzahl bekannter, ionischer Hydrierkatalysatoren.<sup>[74]</sup> Zum anderen scheint die Löslichkeit von Wasserstoff und vielen Alkenen in der ionischen Flüssigkeit ausreichend hoch zu sein, um gute Reaktionsgeschwindigkeiten zu erzielen. Gleichzeitig ist die Mischungslücke zwischen den gesättigten Reaktionsprodukten und der ionischen Flüssigkeit groß, sodass in den meisten Fällen eine zweiphasige Arbeitsweise möglich ist.

## 4.2. Oxidationen

Jüngste Arbeiten von Song und Roh belegen, dass die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten auch in selektiven Oxidationen vorteilhaft sein kann.<sup>[75]</sup> Sie untersuchten die Epoxidierung von z. B. 2,2-Dimethylchromen mit einem chiralen [Mn<sup>III</sup>(salen)]-Katalysator ([*N,N'*-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-1,2-cyclohexandiamin]mangan(III)-chlorid) in einer Mischung aus [BMIM]PF<sub>6</sub> und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Volumenverhältnis 1:4 [Gl. (12)]. Die Autoren beschreiben eine deutliche



Aktivierung des Katalysators durch die Zugabe der ionischen Flüssigkeit zum organischen Lösungsmittel. Der Umsatz der Epoxidierung von 2,2-Dimethylchromen lag beispielsweise nach zwei Stunden mit ionischer Flüssigkeit bei 86%, während der gleiche Umsatz ohne ionische Flüssigkeit erst nach sechs Stunden erreicht werden konnte. In beiden Fällen wurde ein gleichbleibend hoher Enantiomerenüberschuss von 96% erzielt.

Die Verwendung der ionischen Flüssigkeit eröffnete zudem eine einfache Möglichkeit zur Katalysatorrecyclierung, ohne dass der Katalysator dafür modifiziert werden muss. Nach Waschen der organischen Phase mit Wasser wurden die Produkte mit Hexan extrahiert und die zurückbleibende ionische Katalysatorlösung konnte wieder eingesetzt werden. Allerdings geht nach fünfmaligem Recyclieren der ionischen Katalysatorlösung der Umsatz von 83 auf 53% zurück. Die Autoren begründen dies mit einer langsamen Zersetzung des eingesetzten [Mn<sup>III</sup>(salen)]-Komplexes.

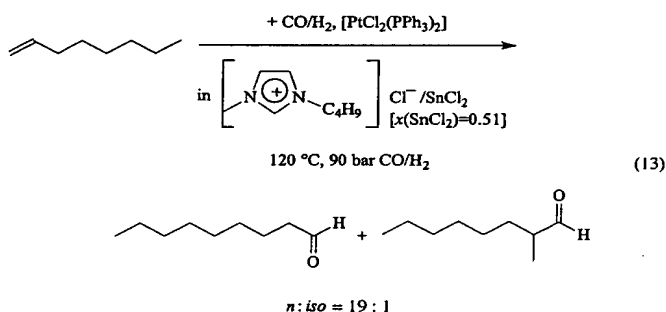
Unseres Wissens nach ist die Arbeit von Song und Roh die erste Veröffentlichung zur Übergangsmetall-katalysierten Oxidation unter Verwendung ionischer Flüssigkeiten. Dies ist insofern erstaunlich, als das Konzept der ionischen Flüssigkeiten gerade für Oxidationsreaktionen besonders

reizvoll erscheint. Aus elektrochemischen Untersuchungen weiß man, dass viele ionische Flüssigkeiten eine gute Oxidationsstabilität aufweisen.<sup>[16a]</sup> Arbeiten aus unserer Gruppe zeigen zudem, dass beispielsweise niedrig schmelzende Pyridinium- oder Imidazoliumsalze mit Hydrogensulfat-Ionen selbst in stark oxidierenden Medien wie 30-proz. Oleum stabil sind, wenn kurzkettige Alkylreste am Kation gewählt werden.<sup>[76]</sup> Die Untersuchung weiterer Oxidationsreaktionen in ionischen Flüssigkeiten erscheint daher viel versprechend.

### 4.3. Hydroformylierungen

Bereits 1972 beschrieb Parshall die Platin-katalysierte Hydroformylierung von Ethen in Tetraethylammoniumtrichlorostannat-Schmelzen.<sup>[31a]</sup> Das von ihm eingesetzte ionische Medium weist allerdings mit 78 °C einen recht hohen Schmelzpunkt auf. Außerdem wird in der Veröffentlichung nicht auf die katalytische Aktivität des in der Schmelze gelösten Platinkatalysators eingegangen.

In unserem Arbeitskreis haben wir daher die Platin-katalysierte Hydroformylierung in Chlorostannat-Schmelzen erneut aufgegriffen. In bei Raumtemperatur flüssigem BMIM-Trichlorostannat gelang die Hydroformylierung von 1-Octen gemäß Gleichung (13) mit bemerkenswerten *n*/*iso*-



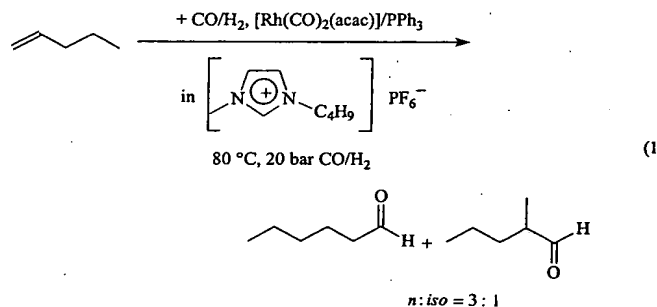
Selektivitäten.<sup>[31c]</sup> Trotz der begrenzten Löslichkeit von 1-Octen in der ionischen Katalysatorphase konnte eine bemerkenswerte Aktivität des Platinkatalysators (Zahl der Mole Edukt, die pro Mol Katalysator und Stunde umgesetzt werden (turnover frequency, TOF): 126 h<sup>-1</sup>) erreicht werden. Die Zweiphasigkeit der Reaktion erlaubt eine sehr einfache Produktabtrennung, ein Ausbluten des Platinkatalysators in die Produktphase wurde nicht beobachtet.

Die Ruthenium- und Cobalt-katalysierte Hydroformylierung von internen und endständigen Alkenen in geschmolzenem Tetra-*n*-butylphosphoniumbromid wurde von Knifton untersucht.<sup>[23c]</sup> Der Autor beschreibt eine Stabilisierung des aktiven Rutheniumcarbonylkomplexes durch das ionische Medium. Diese macht sich in einer erhöhten Lebensdauer des Katalysators bei niedrigen Synthesegasdrücken und höheren Temperaturen bemerkbar.

In höher schmelzenden (> 70 °C) Phosphoniumsalzen wurde auch die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von 1-Hexen durchgeführt.<sup>[24]</sup> Die Autoren nutzen den erhöhten Schmelzpunkt des Salzes, um das organische Produkt bei Raumtemperatur vom festen Katalysatormedium „abzugie-

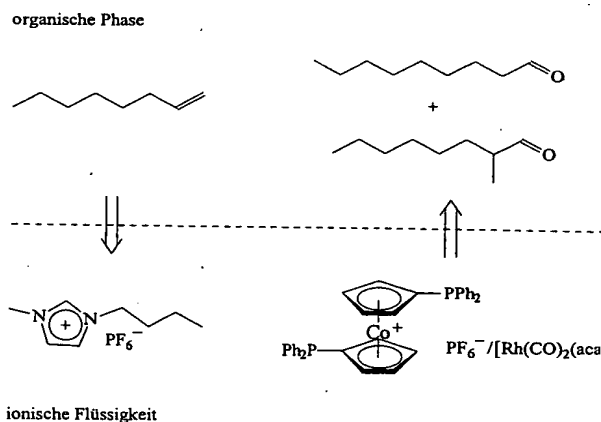
Ben“. Nach erneutem Aufheizen über den Schmelzpunkt des Salzes kann das Katalysatorsystem erneut mit gleicher Reaktivität eingesetzt werden.

Arbeiten zur Rhodium-katalysierten Hydroformylierung i bei Raumtemperatur flüssigen Salzschnmelzen wurden 199 von der Gruppe um Chauvin veröffentlicht.<sup>[15, 77]</sup> Die Hydroformylierung von 1-Penten mit [Rh(CO)<sub>2</sub>(acac)]/PPI (acac = Acetylacetonat) gelang z.B. in einer [BMIM]PF<sub>6</sub> Schmelze [Gl. (14)]. Verglichen mit der Reaktion in Toluol



(TOF = 297 h<sup>-1</sup>) konnte eine leicht verbesserte Aktivität (TOF = 333 h<sup>-1</sup>) erzielt werden. Außerdem ermöglichte die zweiphasige Reaktionsführung eine einfache Produktabtrennung. Allerdings wurde bei dieser Reaktion ein leichtes Ausbluten des Katalysators in die organische Phase beobachtet. Durch den Einsatz von monosulfoiertem Triphenylphosphan (tppms) als Ligand konnte dies zwar vollständig unterdrückt werden, die Aktivität des Systems ging dabei jedoch deutlich zurück (TOF = 59 h<sup>-1</sup>).

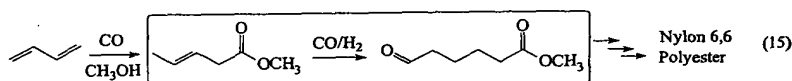
Das Ergebnis mit tppms wirft die Frage auf, ob die beobachtete Deaktivierung des Rh-Katalysators durch das ionische Reaktionsmedium oder durch den sulfonierte Liganden hervorgerufen wird. Wir haben daher in unserer Gruppe andere ionische Liganden zur Hydroformylierung in ionischen Flüssigkeiten getestet. Dabei erwiesen sich kationische Cobaltoceniumdiphosphan-Liganden in der zweiphasigen Hydroformylierung von 1-Octen in [BMIM]PF<sub>6</sub> als besonders erfolgreich (Schema 4).<sup>[78]</sup> Die eingesetzten Cobaltoceniumdiphosphan-Liganden wurden vom Arbeitskreis



Schema 4. Zweiphasige, Rh-katalysierte Hydroformylierung von 1-Octen in [BMIM]PF<sub>6</sub> unter Verwendung eines kationischen Cobaltoceniumdiphosphanliganden.

Salzer entwickelt und zur Verfügung gestellt.<sup>[79]</sup> Speziell mit dem Liganden 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)cobaltocenium-hexafluorophosphat konnten Aktivitäten erzielt werden ( $\text{TOF} = 810 \text{ h}^{-1}$ ), die zumindest für eine zweiphasige Hydroformylierung von 1-Octen bemerkenswert sind. Auch die erzielte Selektivität zugunsten des linearen Aldehyds ( $n:iso = 16.2:1$ ) ist in einem technisch interessanten Bereich. Der Katalysatorverlust in die organische Phase war kleiner als 0.5%, die prinzipielle Recyclierbarkeit des Katalysatorsystems konnte ebenfalls gezeigt werden. Offensichtlich ist in ionischen Flüssigkeiten die Rh-katalysierte, zweiphasige Hydroformylierung von langkettigen  $\alpha$ -Olefinen mit hoher Aktivität und Selektivität möglich, wenn geeignete (kationische) Liganden eingesetzt werden.

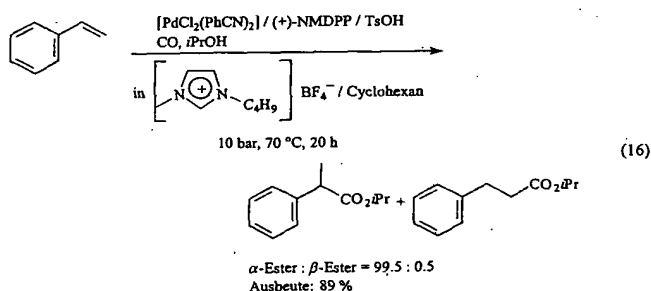
Interessanterweise ergeben sich nicht nur im Falle einer zweiphasigen Reaktionsführung verfahrenstechnische Vorteile bei der Hydroformylierung in ionischen Flüssigkeiten. Bei der einphasigen Hydroformylierung von Methyl-3-pentenoat gelang es durch Verwendung von [BMIM]PF<sub>6</sub> als Lösungsmittel, den Rhodiumkatalysator unter den harschen Bedingungen der Produktdestillation (0.2 mbar Vakuum, 110 °C) im Reaktor zu stabilisieren. Die ionische Katalysatorphase wurde zehnmal ohne Aktivitätsverlust recycelt.<sup>[80]</sup> Die Gesamtproduktivität des eingesetzten Rh-Katalysators konnte auf diese Weise verzehnfacht werden. Die Reaktion ist als Schritt einer Synthese von Adipinsäure aus Butadien von technischer Bedeutung [Gl. (15)].



#### 4.4. Alkoxy-carbonylierungen

Eine interessante, zweiphasige Variante der Palladium-katalysierten Alkoxy-carbonylierung von Styrol und Styrolderivaten wurde von Monteiro et al. veröffentlicht.<sup>[18a]</sup> Im System BMIM-Tetrafluoroborat/Cyclohexan wurden beispielsweise Styrol, Isopropanol und Kohlenmonoxid zu 2-Phenylpropionsäureisopropylester umgesetzt. Dabei konnte mit (+)-Neomenthyl-diphenylphosphan ((+)-NMDPP) als Ligand das Produkt in hoher Ausbeute und mit sehr guter Regioselektivität erhalten werden [Gl. (16)]. Trotz des chiralen Phosphanliganden war die beobachtete asymmetrische Induktion allerdings sehr gering ( $ee < 5\%$ ).

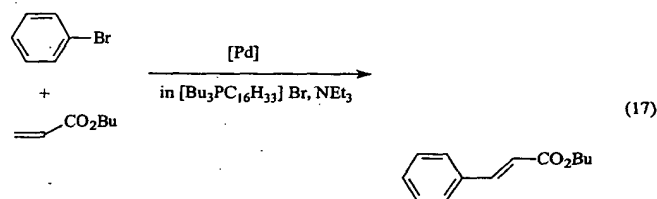
Die eingesetzte ionische Flüssigkeit erlaubt eine vereinfachte Produktisolierung durch die zweiphasige Reaktions-



führung. Eine Wiederverwendung der durch Phasentrennung zurückgewonnenen ionischen Katalysatorlösung gelingt jedoch nur, wenn zuvor der Umsatz der Reaktion auf  $< 35\%$  beschränkt wird. Bei vollständigem Umsatz beobachten die Autoren dagegen die teilweise oder vollständige Zersetzung des aktiven Palladiumkatalysators.

#### 4.5. Heck-Reaktionen

Die Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Reaktionsmedium für die Palladium-katalysierte Heck-Reaktion wurde zuerst 1996 von der Gruppe um Kaufmann beschrieben.<sup>[81]</sup> In geschmolzenem Tetraalkylammonium- und Tetraalkylphosphoniumbromid-Salzen gelang die Umsetzung von Brombenzol mit Acrylsäurebutylester zu *trans*-Zimtsäurebutylester in hohen Ausbeuten [Gl. (17)]. Die Autoren beschreiben einen stabilisierenden Effekt der ionischen Flüssigkeit auf den



Palladiumkatalysator. Selbst bei vollständigem Umsatz des Halogenarens wird in der Regel keine Ausfällung von elementarem Palladium beobachtet. Die Reaktionsprodukte konnten durch Destillation aus der ionischen Flüssigkeit isoliert werden.

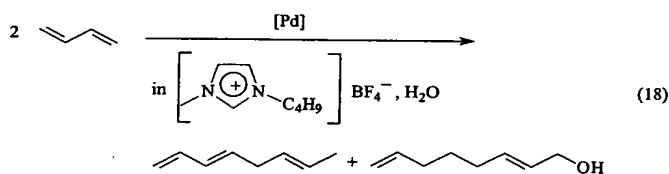
Umfassende Untersuchungen über Heck-Reaktionen in niedrig schmelzenden Salzen wurden jüngst von Herrmann und Böhm vorgestellt.<sup>[82]</sup> Ihre Ergebnisse zeigen, dass ionische Flüssigkeiten speziell bei der Umsetzung der technisch interessanten Chlorarene deutliche Vorteile gegenüber molekularen, organischen Lösungsmitteln (wie DMF) aufweisen. Mit nahezu allen Katalysatorsystemen konnte eine zusätzliche Stabilisierung und Aktivierung erreicht werden. Unter den getesteten Systemen erwies sich dabei [NBu<sub>4</sub>]Br (Schmelzpunkt 103 °C) als besonders geeignet. So konnte beispielsweise bei der Reaktion von Brombenzol mit Styrol unter Verwendung von Diiodobis(1,3-dimethylimidazolin-2-yliden)palladium(II) die Ausbeute an Stilben unter sonst identischen Bedingungen von 20 (DMF) auf über 99% ([NBu<sub>4</sub>]Br) gesteigert werden. Auch hier wurden die Produkte von der nichtflüchtigen, ionischen Katalysatorlösung destillativ abgetrennt. Bis zu dreizehnmal konnte die ionische Katalysatorlösung ohne signifikante Aktivitätseinbußen recycelt werden. Als weitere Vorteile des neuartigen Lösungsmittelkonzepts werden die hervorragende Löslichkeit aller Reaktionspartner im ionischen Lösungsmittel sowie die Möglichkeit der Verwendung preiswerter anorganischer Basen genannt. Die Autoren urteilen zusammenfassend, dass sich die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten in Zukunft als Standardverfahren zur Durchführung von Heck-Reaktionen etablieren könnte.

Weitere Varianten der Heck-Reaktion in ionischen Flüssigkeiten untersuchte die Gruppe um Seddon.<sup>[83]</sup> Sie beschrieb die Möglichkeit einer dreiphasigen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches im System [BMIM]PF<sub>6</sub>/Wasser/Hexan. Während der verwendeten Katalysator [(BMIM)<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>] in der ionischen Flüssigkeit verbleibt, lösen sich die Produkte in der organischen Phase. Das während der Reaktion gebildeten Salz ([HBase]<sup>+</sup>X<sup>-</sup>) wird dagegen von der Wasserphase aufgenommen. Interessanterweise beobachteten die Autoren bei ihren Untersuchungen Reaktivitätsunterschiede, je nachdem, ob die in der Heck-Reaktion eingesetzten ionischen Flüssigkeiten Imidazolium- oder Pyridinium-Ionen enthielten. Sie vermuten in Imidazolium-Schmelzen eine Abstraktion des 2-H-Wasserstoffatoms durch die Hilfsbase der Heck-Reaktion und die Bildung von Palladiumcarbenkomplexen.

Die In-situ-Bildung von Palladiumcarbenkomplexen in Imidazolium-Schmelzen unter den Reaktionsbedingungen der Heck-Reaktion konnte vor kurzem die Gruppe um Xiao bestätigen.<sup>[65]</sup> Sie berichten über eine deutlich höhere Aktivität der Heck-Reaktion in [BMIM]Br gegenüber der in [BMIM]BF<sub>4</sub> und erklärten dies mit der Tatsache, dass Palladiumcarbenkomplexe nur in der Bromid-Schmelze gebildet werden. Die entsprechenden Komplexe konnten aus der Bromid-Schmelze isoliert und charakterisiert werden. Die isolierten Komplexe konnten anschließend wieder als aktive Katalysatoren für die Heck-Reaktion in [BMIM]Br eingesetzt werden.

#### 4.6. Hydrodimerisierungen/Telomerisationen

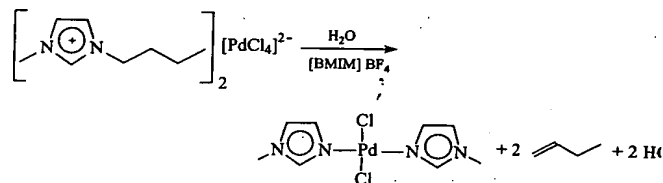
Die Gruppe um Dupont untersuchte die Hydrodimerisierung/Telomerisation von 1,3-Butadien mit Palladium(II)-Verbindungen in [BMIM]BF<sub>4</sub>-Schmelzen.<sup>[84]</sup> Dabei wird neben 1,3,6-Octatrien auch das Telomer Octa-2,7-dien-1-ol erhalten [Gl. (18)]. Die Aktivität des Katalysators wird mit TOF = 118 h<sup>-1</sup> angegeben und kann durch Arbeiten unter CO<sub>2</sub>-Druck auf 204 h<sup>-1</sup> gesteigert werden. Interessanterweise



findet die Reaktion bei 70°C in einem einphasigen Reaktionssystem statt, beim Abkühlen auf 5°C bilden sich jedoch eine ionische Katalysatorphase und eine Produktphase. Auf diese Weise wird eine einfache Produktabtrennung möglich und die ionische Katalysatorphase kann wiedergewonnen werden.

Eine der eingesetzten Katalysatorvorstufen, der Komplex [(BMIM)<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>], konnte röntgenspektroskopisch analysiert werden. Die Autoren beschreiben die Aktivierung dieses Komplexes über eine Palladium(IV)-Verbindung, die sich durch oxidative Addition des Imidazolium-Stickstoffatoms und der Alkylgruppe unter Bruch der C-N-Bindung des

[BMIM]-Ions bildet. Durch β-Eliminierung von 1-Buten und reduktive Eliminierung von HCl bildet sich der aktiv Katalysatorkomplex Bis(methylimidazol)dichloropalladium (Schema 5). Die Reaktion findet allerdings nur in Gegenwart von Wasser statt.

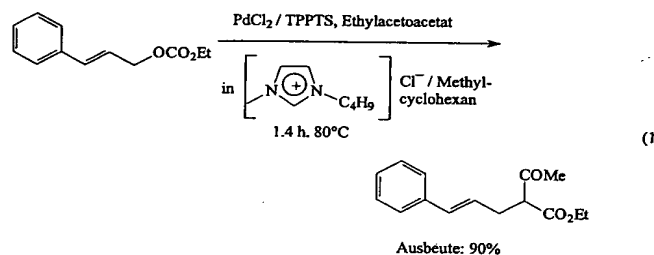


Schema 5. Bildung des aktiven Katalysators aus [(BMIM)<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>] für die Hydrodimerisierung von 1,3-Butadien.

#### 4.7. Trost-Tsuji-Kupplungen

Die Palladium(0)-katalysierte, nucleophile, allylische Substitution (Trost-Tsuji-Kupplung) ist ein attraktiver Weg zur Knüpfung von C-C-Bindungen in der organischen Synthese. Auch diese Reaktion konnte erfolgreich in ionischen Flüssigkeiten durchgeführt werden. Xiao et al. beschrieben die einphasige Umsetzung von 3-Acetoxy-1,3-diphenylprop-1-en mit Dimethylmalonat in BMIM-Tetrafluoroborat.<sup>[85]</sup> Mit Pd(OAc)<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub> (1/4) und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base führte die Reaktion nach 5 h (80°C) zu vollständigem Umsatz. Das gewünschte Kupplungsprodukt konnte in 91% Ausbeute isoliert werden. Als besonderer Vorteil der Verwendung einer ionischen Flüssigkeit wird die Möglichkeit genannt, das Nucleophil während der Reaktion in situ zu bilden.

Zweiphasige Varianten der Trost-Tsuji-Kupplung untersuchte die Gruppe um de Bellefon.<sup>[86]</sup> Sie setzten Cinnamyl ethylcarbonat mit Ethylacetoacetat im System [BMIM]Cl/Methylcyclohexan um und verglichen die Ergebnisse mit der Reaktion in Butyronitril/Wasser [Gl. (19)]. Offensichtlich



bietet die Verwendung des ionischen Katalysatormedium klare Vorteile gegenüber der Reaktion im wässrigen Zweiphasensystem. So wird eine Aktivitätssteigerung um den Faktor 10 beobachtet, die hauptsächlich auf eine deutlich bessere Löslichkeit der Edukte im ionischen Reaktionsmedium zurückgeführt werden kann. Ferner zeigt die Reaktion in [BMIM]Cl/Methylcyclohexan eine deutlich verbesserte Selektivität, da die Bildung von Zimtalkohol (durch Reaktion mit Wasser als Nucleophil) und die Bildung von Phosphoniumsalzen (durch Reaktion des Pd-Allylkomplexes mit trisulfoiertem Triphenylphosphan (tppts) als Ligand) in dem ionischen Flüssigkeit ganz bzw. teilweise unterdrückt werden.

## 4.8. Oligomerisierungen

Viele kationische Übergangsmetallkomplexe sind als hochaktive Katalysatoren für Oligomerisierungen bekannt.<sup>[87]</sup> Ihre Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln ist jedoch häufig begrenzt, sodass man bei der Verwendung üblicher organischer Lösungsmittel gezwungen ist, einen Kompromiss zwischen den Solvatations- und den Koordinationseigenschaften des verwendeten Lösungsmittels einzugehen. Um eine ausreichende Katalysatorlöslichkeit zu erreichen, müssen häufig Lösungsmittel verwendet werden, die in gewisser Weise mit dem Substrat um die Koordinationsstellen am Katalysator konkurrieren. Einige ionische Flüssigkeiten – insbesondere Chloroaluminat-, Tetrafluoroborat- und Hexafluorophosphat-Schmelzen – eröffnen hier neue Perspektiven, da sie eine gewisse Polarität mit schwach koordinierenden Eigenschaften verbinden.

In unserem Arbeitskreis wurde z. B. die Ethenoligomerisierung mit dem Komplex  $(\eta^3\text{-Methallyl})[\text{bis}(\text{diphenylphosphanyl})\text{methanmonoxid-}\kappa^2\text{P,O}]\text{nickel(II)-hexafluoroantimonat}$   $[(\eta^3\text{-methallyl})\text{Ni}(\text{dppmO})]\text{SbF}_6$  in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Dabei erwies sich  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als das geeignetste organische Lösungsmittel.<sup>[88]</sup> Durch die Verwendung von z. B.  $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$  konnte die Aktivität des kationischen Ni-Komplexes auf das rund siebenfache gesteigert werden.<sup>[89]</sup> Die Gesamtspezifität der zweiphasigen Reaktion zugunsten linearer  $\alpha$ -Olefine betrug über 88 % und lag damit sogar leicht über der der einphasigen Reaktion in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

In Tetrafluoroborat- und Hexafluorophosphat-Schmelzen wurde von der Gruppe um Dupont auch die Pd-katalysierte Dimerisierung von Butadien durchgeführt.<sup>[18b]</sup> Die Verwendung des ionischen Lösungsmittels ermöglichte auch hier eine zweiphasige Reaktionsführung. Die Autoren beobachteten einen wesentlichen Aktivitätsanstieg des Katalysators im Vergleich zur Reaktion in Tetrahydrofuran.

Die Nickel-katalysierte Oligomerisierung kurzkettiger Alkene in Chloroaluminat-Schmelzen ist eine der am besten untersuchten Anwendungen von Übergangsmetallkatalysatoren in ionischen Flüssigkeiten.

Bereits 1990 veröffentlichte die Gruppe um Chauvin die ersten Untersuchungen zur Dimerisierung von Propen in ionischen Flüssigkeiten der Zusammensetzung  $[\text{BMIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3/\text{AlEtCl}_2$ .<sup>[12]</sup> Verwandte Systeme wurden in der Folge auch zur Oligomerisierung von Ethen<sup>[90]</sup> und von Butenen<sup>[91]</sup> eingesetzt.

Generell verdient die Nickel-katalysierte Dimerisierung in Chloroaluminat-Schmelzen besondere Beachtung, da ihre Kommerzialisierung unter dem Namen „Difasol-Prozess“ vom Institut Français du Pétrole (IFP) angekündigt worden

ist.<sup>[36, 92]</sup> Eine erste industrielle Anwendung ionischer Flüssigkeiten ist damit in Aussicht gestellt worden.

Einige detailliertere Aspekte der Reaktion werden im Folgenden am Beispiel der Dimerisierung von Propen vorgestellt (Tabelle 9).<sup>[12, 28a, 93]</sup> In basischen Schmelzen (Tabelle 9, Versuch a) erfolgt keine Dimerisierung. Vermutlich verhindert das basische Chlorid-Ion die Bildung freier Koordinationsstellen am Nickelkatalysator. In aciden Chloroaluminat-Schmelzen findet dagegen selbst ohne einen Nickelkatalysator eine Oligomerisierung statt (Tabelle 9, Versuch b). Allerdings werden dabei nicht die gewünschten Dimere, sondern ein Gemisch unterschiedlichster Oligomere erhalten, die durch kationische Aufbaureaktionen gebildet werden. Als Ursache werden superacide Protonen und die Reaktivität der aciden Anionen  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  und  $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$  vermutet.<sup>[12, 60]</sup> Durch Zugabe von Aluminiumalkylverbindungen lässt sich diese unerwünschte kationische Oligomerisierung vollständig unterdrücken. In Gegenwart von  $\text{NiCl}_2$  als Katalysatorvorstufe weist die gebildete ionische Katalysatorlösung eine gute Aktivität in der Dimerisierung von Propen auf (Tabelle 9, Versuch c). Ohne zusätzlichen Phosphanliganden ergibt sich dabei eine Produktverteilung, die keine besondere Selektivität zugunsten der begehrten, hochverzweigten Produkte erkennen lässt. Mit zugesetztem Phosphanliganden ist die Produktverteilung vom sterischen Anspruch des eingesetzten Liganden abhängig (Tabelle 9, Versuch d). Dies entspricht den Ergebnissen früherer Arbeiten von Wilke und Bogdanović in organischen Lösungsmitteln.<sup>[94]</sup> Es werden Selektivitäten zugunsten des begehrten, hochverzweigten Dimers, des 2,3-Dimethylbutens, von bis zu 83 % erreicht. Bei längerer Versuchsdauer wird allerdings eine Abnahme der Selektivität zu hochverzweigten Produkten beobachtet. Es wird eine Konkurrenzreaktion des basischen Phosphanliganden mit der harten Lewis-Säure  $\text{AlCl}_3$  vermutet [Gl. (20)]. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass durch die Zugabe einer weichen Konkurrenzbase wie Tetramethylbenzol die Selektivitätsverluste vermieden werden können.



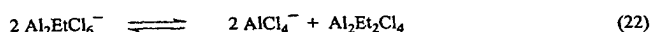
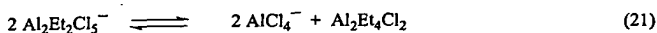
Leider gelten beim Arbeiten mit ionischen Flüssigkeiten, die große Anteile an  $\text{AlEtCl}_2$  enthalten, gewisse Einschränkungen: Die Reduktionswirkung der Aluminiumalkylverbindungen begrenzt die Temperaturstabilität des Nickelkatalysators: Bei sehr hohen Aluminiumalkylkonzentrationen fällt bereits bei Raumtemperatur nach kurzer Zeit schwarzes, metallisches Nickel aus. Außerdem werden bei längerer Versuchsdauer geringe Anteile der Aluminiumalkylverbin-

Tabelle 9. Ergebnisse der Propen-Dimerisierung in ionischen Flüssigkeiten bei  $-15^\circ\text{C}$ .

Nr.	ionische Flüssigkeit	Zusammensetzung	Ni-Komplex	Aktivität [ $\text{kg}(\text{g}(\text{Ni}))^{-1}\text{h}^{-1}$ ]	Produktverhältnis DMB:M2P:nHex <sup>[a]</sup>
a)	$[\text{BMIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$	1/0.8	$[\text{NiBr}_2\text{L}_2]^{\text{[b]}}$	0	
b)	$[\text{BMIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$	1/1.5	–	– <sup>[c]</sup>	
c)	$[\text{BMIM}]\text{Cl}/\text{AlEtCl}_2$	1/1.2	$\text{NiCl}_2$	2.5	5:74:21
d)	$[\text{BMIM}]\text{Cl}/\text{AlEtCl}_2$	1/1.2	$[\text{NiCl}_2(\text{iPr}_3\text{P})_2]$	2.5	74:24:2
e)	$[\text{BMIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3/\text{AlEtCl}_2$	1/1.2/0.1	$[\text{NiCl}_2(\text{iPr}_3\text{P})_2]$	12.5	83:15:2

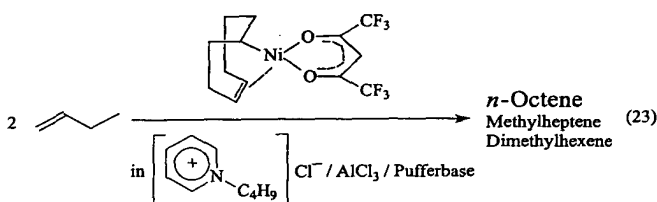
[a] DMB = Dimethylbuten, M2P = Methylpenten, nHex = n-Hexen. [b] L = 2-Methylallyl. [c] Es wurden hochviskose kationische Oligomere erhalten.

dung in die organische Phase ausgewaschen. Dies verändert die Zusammensetzung und die chemischen Eigenschaften des ionischen Lösungsmittels. An der Phasengrenzschicht werden die Gleichgewichte (21) und (22) angenommen.<sup>[28]</sup>



Dennoch besitzt das vom IFP entwickelte, zweiphasige Difasol-Verfahren, das Chloroaluminat-Schmelzen mit geringen Anteilen an Aluminiumalkylverbindungen als Katalysatorphase nutzt, erhebliche Vorteile gegenüber dem einphasigen, technisch realisierten Dimersol-Verfahren (derzeit sind 25 Anlagen mit einer Kapazität von 3.4 Millionen Tonnen pro Jahr in Betrieb<sup>[92b]</sup>). Laut IFP kann der Nickelverbrauch und der Verbrauch an Aluminiumalkylverbindungen deutlich herabgesetzt werden. Weitere Vorteile bestehen in der guten Toleranz gegenüber stark verdünnten Gemischen und in der deutlich höheren Selektivität des zweiphasigen Verfahrens zugunsten des Dimers.<sup>[92]</sup>

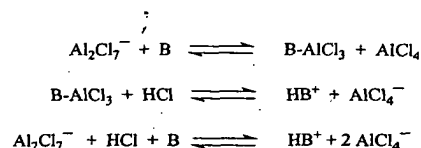
In unserer Arbeitsgruppe haben wir die Eignung von Chloroaluminat-Schmelzen für die Lineardimerisierung von 1-Buten mit dem Nickelkatalysator ( $\eta$ -4-Cycloocten-1-yl)-(1,1,1,5,5,5-hexafluor-2,4-pentandionato-*O,O'*)nickel [(Hcod)-Ni(hfacac)] (Hcod = Cyclooct-4-en-1-yl) gemäß Gleichung (23) untersucht. Dabei erwiesen sich Systeme, die Aluminiumalkylverbindungen enthalten, als ungeeignet, da sie zu einer starken Isomerisierung des eingesetzten 1-Butens führen.<sup>[91]</sup> Da nur das  $\alpha$ -Olefin zu linearen Octenen verknüpft werden kann, behindert eine Isomerisierungsaktivität des Lösungsmittels die Bildung der gewünschten Produkte.



Wir haben daher Chloroaluminat-Schmelzen entwickelt, die auch ohne die Zugabe von Aluminiumalkylverbindungen eine selektive, Nickel-katalysierte C-C-Verknüpfung in ionischen Flüssigkeiten ermöglichen.<sup>[60, 95]</sup> Bei Zugabe schwacher organischer Basen, wie etwa Chinolin oder Pyrrol, zu einer

aciden Chloroaluminat-Schmelze wird ein Reaktionsmedium erhalten, in dem der Katalysator bei nur geringfügig geringerer Selektivität zugunsten des linearen Produkts deutlich aktiver ist als in Toluol (Tabelle 10).

Die Funktion der zugegebenen Base besteht darin, all aciden Spezies in der ionischen Flüssigkeit abzupuffern, die unselektive, kationische Aufbaureaktionen katalysieren könnten (Schema 6).



Schema 6. Unterdrückung kationischer Nebenreaktionen in aciden Chloroaluminat-Schmelzen durch Zugabe einer schwachen organischen Base I

Neben der Aktivierung des Katalysators [(Hcod)Ni(hfacac)] in der ionischen Flüssigkeit interessierten uns vor allem Aspekte der Lebensdauer und der Gesamtaktivität des ionischen Katalysatorsystems. Zu diesem Zweck wurde ein kontinuierlich arbeitender Schlaufenreaktor aufgebaut (Abbildung 8).<sup>[96]</sup> Die ionische Katalysatorlösung wird bei Reaktionsbeginn vorgelegt und die Schlaufe mit Edukt gefüllt. Während des Versuches wird das Edukt kontinuierlich nachgeführt. Über den integrierten Abscheider innerhalb der Reaktorschleife wird die Trennung von ionischer Katalysatorlösung und organischer Produktphase vorgenommen. Da sich die ionische Katalysatorlösung zu jedem Zeitpunkt vollständig in der Reaktorschleife befindet, können alle Veränderungen des Systems anhand der aufgefangenen Produkte ohne zeitliche Verzögerung registriert werden. Kontinuierliche Versuche zur Lineardimerisierung von 1-Buten ergaben eine Gesamtaktivität (turnover number, TON) des Katalysators [(Hcod)Ni(hfacac)] von über 18000.<sup>[97]</sup>

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Ionische Flüssigkeiten stellen eine einzigartige Klasse neuer Reaktionsmedien für die Übergangsmetallkatalysatoren dar. Bereits ihre nichtflüchtige Natur bringt erhebliche vorteilhaftestechnische Vorteile bei der destillativen Produktabtrennung aus ionischen Reaktionslösungen und unterbindet zudem einen Lösungsmittelverlust durch unkontrollierte Abdampfen. Die Möglichkeit der gezielten Variation ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften macht ionisch

Tabelle 10. Vergleich der Lineardimerisierung von 1-Buten mit [(Hcod)Ni(hfacac)] in Toluol und in Chloroaluminat-Schmelzen.

Reaktion in Toluol	Reaktion in [4-MBP]Cl/AlCl <sub>3</sub> /Chinolin (0.43/0.53/0.04) <sup>[a]</sup>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• einphasig</li> <li>• keine Aktivität des Katalysators bei &lt; 50 °C</li> <li>• Ergebnisse bei 90 °C:<sup>[b]</sup> TOF = 500 h<sup>-1</sup> Dimerselektivität 85 % Linearselektivität 75 %</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• zweiphasig, kein nachweisbares Ausbluten des Katalysators</li> <li>• deutliche Aktivität selbst bei -10 °C</li> <li>• Ergebnisse bei 25 °C:<sup>[b]</sup> TOF = 1240 h<sup>-1</sup> Dimerselektivität 98 % Linearselektivität 64 %</li> </ul>

[a] 4-MBP = 1-*n*-Butyl-4-methylpyridinium-Ion. [b] Bei 20 % Umsatz.



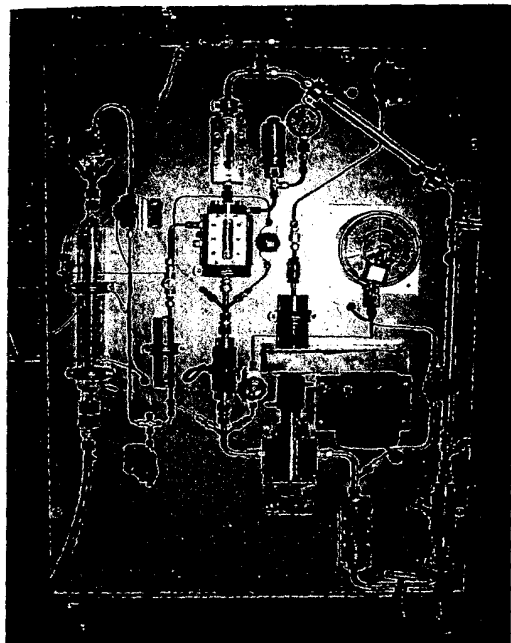
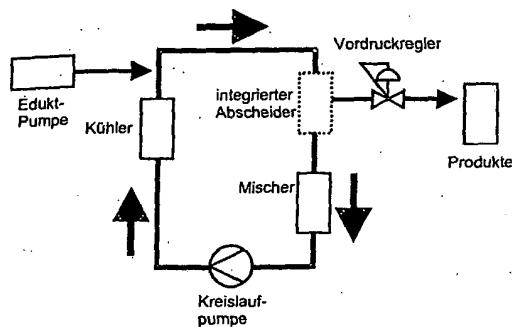


Abbildung 8. Schematische Darstellung und Ansicht eines Schlaufenreaktors zur Ermittlung der Lebensdauer ionischer Übergangsmetallkatalysator-Lösungen.

Flüssigkeiten zu idealen Kandidaten für Anwendungen in der Zweiphasenkatalyse.

Die genannten Vorteile lassen sich in vielen Anwendungen nutzen, um den Lösungsmittel- oder Katalysatorverbrauch zu minimieren. Daher werden ionische Flüssigkeiten mit Recht als „Green Solvents“ diskutiert.<sup>[36, 68]</sup> Ionische Flüssigkeiten ergänzen dabei in sehr attraktiver Weise andere Green-Solvent-Konzepte, wie z.B. die Verwendung von überkritischem  $\text{CO}_2$  oder Wasser. Während überkritisches  $\text{CO}_2$  den Bereich der Anwendungen mit unpolaren Lösungsmittel abdeckt, kommen ionische Flüssigkeiten zur Substitution polarer organischer Lösungsmittel in Betracht. Erste Arbeiten zur erfolgreichen Kombination beider Lösungsmittelkonzepte wurden bereits veröffentlicht.<sup>[49]</sup>

Im Unterschied zu Wasser sind ionische Flüssigkeiten sicher auch langfristig wesentlich teurer und werden daher vor allem dort Anwendung finden, wo wässrige Reaktionssysteme ungeeignet sind oder zu großen Problemen führen. In diesem Zusammenhang ist die oft unerwünschte Reaktivität von Wasser gegenüber aktiven Katalysatoren als limitieren-

der Faktor zu nennen. Außerdem ist die Löslichkeit vieler Edukte in Wasser begrenzt.

In zahlreichen Anwendungen sind ionische Flüssigkeiten mit schwach koordinierenden, inerten Anionen und geeignet substituierten Kationen eine attraktive Alternative zu den herkömmlich verwendeten Lösungsmitteln. Dabei führt der Wechsel von einem organischen Lösungsmittel zu einem ionischen Reaktionsmedium häufig auch zu einer veränderten chemischen Reaktivität der gelösten Spezies. Die vorgestellten Beispiele zeigen, dass bekannte Reaktionen in geeigneten ionischen Flüssigkeiten in vielen Fällen beschleunigt und mit veränderter Selektivität ablaufen. In einigen Fällen wird auch eine erhöhte Stabilität der untersuchten Katalysatorsysteme in ionischen Flüssigkeiten beobachtet.

Darüber hinaus scheinen die ungewöhnlichen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten ein enormes Innovationspotential für die Übergangsmetallkatalyse zu erschließen. Beispielsweise ist die Bildung von Flüssigkristallphasen in bestimmten ionischen Flüssigkeiten bekannt<sup>[1, 17a,d]</sup> und vor kurzem wurde über Hinweise auf eine geordnete Struktur an der Oberfläche von ionischen Flüssigkeiten berichtet.<sup>[98]</sup> Ergeben sich hier neue Ansätze zur Untersuchung von Übergangsmetallkatalysatoren in hochgeordneten Lösungsmitteln? Oder gelingt es, die elektrochemischen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten zu nutzen, um Übergangsmetallkatalysatoren in bestimmten, vielleicht ungewöhnlichen Oxidationszuständen aktiv zu halten? Die Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel in der Übergangsmetallkatalyse öffnet ein weites Feld für zukünftige Untersuchungen.

Die in diesem Beitrag erwähnten Arbeiten aus unserer Gruppe wurden von BP-Amoco Chemicals, von der Europäischen Gemeinschaft im Rahmen des BRITE-Projekts 96-3745, von der Max-Buchner-Stiftung sowie vom Ministerium für Schule und Weiterbildung, Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen im Rahmen des Katalyseverbundes Nordrhein-Westfalen unterstützt. Die Autoren danken Dr. M. Eichmann, Dr. H. Waffenschmidt, M. Sesing und H. Wolff für ihre Beiträge zu diesem Manuskript. Unser Dank gilt ferner Prof. K. R. Seddon für zahlreiche Anregungen, die vor allem zu Beginn unserer Beschäftigung mit ionischen Flüssigkeiten sehr hilfreich waren.

Eingegangen am 15. März 1999 [A333]

- [1] a) K. R. Seddon, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1997**, *68*, 351–356; b) K. R. Seddon, *Kinet. Catal. Engl. Transl.* **1996**, *37*, 693–697.
- [2] a) W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 241–258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 222–239; b) W. Sundermeyer, *Chem. Unserer Zeit* **1967**, *1*, 150–157; c) S. V. Volkov, *Chem. Soc. Rev.* **1990**, *19*, 21–28.
- [3] S. Sugden, H. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1929**, 1291–1298, zit. Lit.
- [4] I.-M. Herford, H. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 27–31.
- [5] a) F. H. Hurley, U.S. Patent 2,446,331, **1948** [*Chem. Abstr.* **1949**, *43*, P7645b]; b) F. H. Hurley, T. P. Wier, Jr., *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98*, 207–212.
- [6] a) H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3264–3265; b) J. Robinson, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 323–327; c) J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263–1264.

- [7] C. G. Swain, A. Ohno, D. K. Roe, R. Brown, T. Maugh II, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2648–2649.
- [8] a) T. B. Scheffler, C. L. Hussey, K. R. Seddon, C. M. Kear, P. D. Armitage, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2099–2100; b) T. M. Laher, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3247–3251; c) T. B. Scheffler, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1926–1932; d) P. B. Hitchcock, T. J. Mohammed, K. R. Seddon, J. A. Zora, C. L. Hussey, E. H. Ward, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *113*, L25–L26.
- [9] a) D. Appleby, C. L. Hussey, K. R. Seddon, J. E. Turp, *Nature* **1986**, *323*, 614–616; b) A. J. Dent, K. R. Seddon, T. Welton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 315–316.
- [10] J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug, J. S. Wilkes, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 480–483.
- [11] S. E. Fry, N. J. Pienta, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6399–6400.
- [12] Y. Chauvin, B. Gilbert, I. Guibard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1715–1716.
- [13] R. T. Carlin, R. A. Osteryoung, *J. Mol. Catal.* **1990**, *63*, 125–129.
- [14] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 965–967.
- [15] Y. Chauvin, L. Musmann, H. Olivier, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2941–2943; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2698–2700.
- [16] a) P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168–1178; b) J. H. Davis, Jr., K. J. Forrester, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1621–1622; c) J. H. Davis, Jr., K. J. Forrester, T. Merrigan, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8955–8958; d) R. Hagiwara, T. Hirashige, T. Tsuda, Y. Ito, *J. Fluorine Chem.* **1999**, *99*, 1–3; e) M. Hasan, I. V. Kozhevnikov, M. R. H. Siddiqui, A. Steiner, N. Winterton, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5637–5641; f) W. Keim, W. Korth, P. Wasserscheid, WO 2000016902, **2000** [*Chem. Abstr.* **2000**, *132*, P238691].
- [17] a) C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy, K. R. Seddon, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2627–2636; b) P. A. Z. Suarez, S. Einloft, J. E. L. Dullius, R. F. de Souza, J. Dupont, *J. Chim. Phys.* **1998**, *95*, 1626–1639; c) A. J. Carmichael, C. Hardacre, J. D. Holbrey, M. Nieuwenhuyzen, K. R. Seddon, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 4572–4574; d) J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2133–2140.
- [18] a) D. Zim, R. F. de Souza, J. Dupont, A. L. Monteiro, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7071–7074; b) S. M. Silva, P. A. Z. Suarez, R. F. de Souza, J. Dupont, *Polymer Bull.* **1998**, *40*, 401–405; c) P. J. Dyson, D. J. Ellis, D. G. Parker, T. Welton, *Chem. Commun.* **1999**, 25–26; d) C. M. Gordon, A. McCluskey, *Chem. Comm.* **1999**, 1431–1432; e) M. J. Earle, P. B. McCormac, K. R. Seddon, *Green Chemistry* **1999**, *1*, 23–25; f) C. W. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2461–2464; g) D. Crofts, P. J. Dyson, K. M. Sanderson, N. Srinivasan, T. Welton, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *573*, 292–298; h) T. Fischer, A. Sethi, T. Welton, J. Woolf, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 793–796; i) R. Y. Saleh, WO 2000015594, **2000** [*Chem. Abstr.* **2000**, *132*, P222341]; j) C. J. Adams, M. J. Earle, K. R. Seddon, *Green Chemistry* **2000**, *2*, 21–23; k) L. Green, I. Hemeon, R. D. Singer, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1343–1346.
- [19] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2083.
- [20] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *Clean Products and Processes* **1999**, *1*, 223–226.
- [21] R. L. Hussey in *Chemistry of Nonaqueous Solutions* (Hrsg.: G. Mamantov, A. I. Popov), VCH, Weinheim, **1994**, S. 277–276.
- [22] a) R. T. Carlin, J. S. Wilkes in *Chemistry of Nonaqueous Solutions* (Hrsg.: G. Mamantov, A. I. Popov), VCH, Weinheim, **1994**, S. 277–306; b) C. L. Hussey, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1763–1772.
- [23] a) Imidazoliumsalze mit längeren Alkylketten: A. A. K. Abdul-Sada, P. W. Ambler, P. K. G. Hodgson, K. R. Seddon, N. J. Steward, WO 95/21871, **1995** [*Chem. Abstr.* **1995**, *123*, P341298k]; b) Ammoniumsalze: R. H. Dubois, M. J. Zaworotko, P. S. White, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2019–2020; c) Phosphoniumsalze: J. F. Knifton, *J. Mol. Catal.* **1987**, *43*, 65–78; d) Trialkylammoniumsalze: C. P. M. Lacroix, F. H. M. Dekker, A. G. Talma, J. W. F. Seetz, EP 989134, **1998** [*Chem. Abstr.* **2000**, *132*, 237092].
- [24] N. Karodia, S. Guise, C. Newlands, J.-A. Andersen, *Chem. Commun.* **1998**, 2341–2342.
- [25] H. Waffenschmidt, Dissertation, RWTH Aachen, **2000**.
- [26] H. A. Øye, M. Jagtoyen, T. Oksefjell, J. S. Wilkes, *Mater. Sci. Forum* **1991**, *73–75*, 183–189.
- [27] a) Z. J. Karpinski, R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1494; b) A. A. K. Abdul-Sada, A. M. Greenway, K. R. Seddon, *Org. Mass Spectrom.* **1993**, *28*, 759–765.
- [28] a) Y. Chauvin, S. Einloft, H. Olivier, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 1149–1155; b) B. Gilbert, Y. Chauvin, H. Olivier, F. Di Mar Van Tiggelen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3867–3871.
- [29] S. D. Williams, J. P. Schoebrechts, J. C. Selkirk, G. Mamantov, *J. A. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2218–2219.
- [30] Y. Chauvin, H. Olivier-Bourbigou, *CHEMTECH* **1995**, *25*, 26–30.
- [31] a) G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8716–8719; b) G. Li N. Koura, *Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku* **1997**, *65*, 1453; c) H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *J. Mol. Catal.*, im Dru.
- [32] P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 1217–1219.
- [33] J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. de Long, D. Haworth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 299–300.
- [34] W. T. Ford, R. J. Hauri, D. J. Hart, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3916–39.
- [35] S. P. Zingg, A. S. Dworkin, M. Sorlie, D. M. Chapman, A. C. Buchanan, G. P. Smith, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 1602–1608.
- [36] M. Freemantle, *Chem. Eng. News* **1998**, *76*, 32–37.
- [37] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73. Aufl. (Hrsg.: D. Lide), CRC Press, Boca Raton, **1992**.
- [38] A. Elaiwi, P. B. Hitchcock, K. R. Seddon, N. Srinivasan, Y.-M. Tan, Welton, J. A. Zora, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3467–3472.
- [39] H. Stegemann, A. Rhode, A. Reiche, A. Schnitzke, H. Füllb. *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 379–383.
- [40] A. A. Fannin, Jr., D. A. Floreani, L. A. King, J. S. Landers, F. Piersma, D. J. Stech, R. L. Vaughn, J. S. Wilkes, J. L. Williams, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1984**, *22*, 2614–2621.
- [41] M. L. Mutch, J. S. Wilkes, *Proc. Electrochem. Soc.* **1998**, *98*, 254–2.
- [42] J. R. Sanders, E. H. Ward, C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 325–330.
- [43] S. Tait, R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4352–4360.
- [44] C. J. Dymek, D. A. Grob, A. V. Fratini, W. W. Adams, *J. Mol. Liq.* **1989**, *213*, 25–34.
- [45] R. A. Mantz, P. C. Trulove, R. T. Carlin, R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3846–3847.
- [46] J. Fuller, R. T. Carlin, R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 3881–3886.
- [47] a) R. L. Perry, K. M. Jones, W. D. Scott, Q. Liao, C. L. Hussey, *Chem. Eng. Data* **1995**, *40*, 615–619; b) Q. Liao, C. L. Hussey, *Chem. Eng. Data* **1996**, *41*, 1126–1130; c) P. Wasserscheid, Dissertation, RWTH Aachen, **1998**.
- [48] a) J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Vis R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **1998**, 1765–1766; b) A. E. Vis R. P. Swatloski, R. D. Rogers, *Green Chemistry* **2000**, *2*, 1–4.
- [49] L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, J. F. Brennecke, *Nat. Chem.* **1999**, *399*, 28–29.
- [50] C. Reichardt, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1997**, *45*, 759–763.
- [51] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *661*, 1–37.
- [52] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319–2358.
- [53] C. Reichardt, E. Harbusch-Görnert, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, *7*, 743.
- [54] S. K. Poole, P. H. Shetty, C. F. Poole, *Anal. Chim. Acta* **1989**, *218*, 2–263.
- [55] C. Gordon, persönliche Mitteilung.
- [56] D. W. Armstrong, L. He, Y.-S. Liu, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 3873–3.
- [57] a) T. J. Melton, J. Joyce, J. T. Meloy, J. A. Boon, J. S. Wilkes, *Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 3865–3869; b) C. Scordilis-Kelley, Fuller, R. T. Carlin, J. S. Wilkes, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 6699.
- [58] a) I. C. Quarmby, R. A. Mantz, L. M. Goldenberg, R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 3558–3561; b) I. C. Quarmby, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2649–2650.
- [59] P. Koronaios, D. King, R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2028–2032.
- [60] B. Ellis, W. Keim, P. Wasserscheid, *Chem. Commun.* **1999**, 337–.
- [61] a) G. P. Smith, A. S. Dworkin, R. M. Pagni, S. P. Zingg, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 525–530; b) M. Ma, K. E. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1508–1513.
- [62] C. L. Hussey, *Adv. Molten Salt Chem.* **1983**, *5*, 185–230.

- [63] J. Howarth, K. Hanlon, D. Fayne, P. McCormac, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3097–3100.
- [64] a) A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361–363; b) A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5530–5534; c) G. T. Cheek, J. A. Spencer in *9th Int. Symp. on Molten Salts* (Hrsg.: C. L. Hussey, D. S. Newman, G. Mamantov, Y. Ito), The Electrochem. Soc., New York, **1994**, S. 426–432.
- [65] L. Xu, W. Chen, J. Xiao, *Organometallics* **2000**, 19, 1123–1127.
- [66] M. Tinkl, *Chem. Rundsch.* **1999**, 2, 59.
- [67] Solvent Innovation GmbH (<http://www.solvent-innovation.com>).
- [68] a) M. Freemantle, *Chem. Eng. News* **1999**, 77, 23–24; b) D. Bradley, *Chem. Ind.* **1999**, 86; c) M. Freemantle, *Chem. Eng. News* **2000**, 78, 37–50.
- [69] P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 255, 207–209.
- [70] L. A. Müller, J. Dupont, R. F. de Souza, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1998**, 19, 409–411.
- [71] a) B. Drießen-Hölscher, J. Heinen, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 570, 141–146; b) J. Heinen, M. S. Tupayachi, B. Drießen-Hölscher, *Catalysis Today* **1999**, 48, 273–278.
- [72] S. Steines, B. Drießen-Hölscher, P. Wasserscheid, *J. Prakt. Chem.* **2000**, 342, 348–354.
- [73] A. L. Monteiro, F. K. Zinn, R. F. de Souza, J. Dupont, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 2, 177–179.
- [74] P. A. Chaloner, M. A. Esteruelas, F. Joó, L. A. Oro, *Homogeneous Hydrogenation*, Kluwer, Dordrecht, **1994**.
- [75] C. E. Song, E. J. Roh, *Chem. Commun.* **2000**, 837–838.
- [76] P. Wasserscheid, W. Müller, C. Werth, A. Jess, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [77] Y. Chauvin, H. Olivier, L. Mussmann, FR 95/14,147, **1995** [*Chem. Abstr.* **1997**, 127, P341298k].
- [78] C. C. Brasse, U. Englert, A. Salzer, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *Organometallics*, im Druck.
- [79] A. Salzer, C. C. Brasse, WO99/16776, **1999** [*Chem. Abstr.* **1999**, 130, 267580x].
- [80] W. Keim, D. Vogt, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *J. Catal.* **1999**, 186, 481–484.
- [81] D. E. Kaufmann, M. Nouroozian, H. Henze, *Synlett* **1996**, 1091–1092.
- [82] a) W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 141–145; b) V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1017–1025.
- [83] A. J. Carmichael, M. J. Earle, J. D. Holbrey, P. B. McCormac, K. R. Seddon, *Org. Lett.* **1999**, 1, 997–1000.
- [84] J. E. L. Dullius, P. A. Z. Suarez, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, J. Fischer, A. D. Cian, *Organometallics* **1998**, 17, 815–819.
- [85] W. Chen, L. Xu, C. Chatterton, J. Xiao, *Chem. Commun.* **1999**, 1247–1248.
- [86] C. de Bellefon, E. Pollet, P. Grenouillet, *J. Mol. Catal.* **1999**, 145, 121–126.
- [87] a) R. B. A. Pardy, I. Tkatschenko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 49–50; b) J. R. Ascenso, M. A. A. F. De C. T. Carrando, A. R. Dias, P. T. Gomes, M. F. M. Piadade, C. C. Romao, A. Revillon, I. Tkatschenko, *Polyhedron* **1989**, 8, 2449–2457; c) P. Grenouillet, D. Neibecker, I. Tkatschenko, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 243, 213–222; d) J.-P. Gehrke, R. Taube, E. Balbolov, K. Kurtev, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 304, C4–C6.
- [88] a) I. Brassat, Dissertation, RWTH Aachen, **1998**; b) I. Brassat, U. Englert, W. Keim, D. P. Keitel, S. Killat, G.-P. Suranna, R. Wang, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 280, 150–162.
- [89] P. Wasserscheid, C. Hilgers, W. Keim, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [90] S. Einloft, F. K. Dietrich, R. F. de Souza, J. Dupont, *Polyhedron* **1996**, 15, 3257–3259.
- [91] a) Y. Chauvin, H. Olivier, C. N. Wyrvalski, L. C. Simon, R. F. de Souza, *J. Catal.* **1997**, 165, 275–278; b) L. C. Simon, J. Dupont, R. F. de Souza, *J. Mol. Catal.* **1998**, 175, 215–220.
- [92] a) E. Burridge, *ECN Chemscape* **1999**, 27–28; b) H. Olivier, *J. Mol. Catal.* **1999**, 146, 285–289.
- [93] Y. Chauvin, S. Einloft, H. Olivier, FR 93/11,381, **1996** [*Chem. Abstr.* **1995**, 123, 144896c].
- [94] G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrück, D. Walter, H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 157–172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 151–164.
- [95] P. Wasserscheid, W. Keim, WO 9847616, **1997** [*Chem. Abstr.* **1998**, 129, 332457h].
- [96] M. Eichmann, Dissertation, RWTH-Aachen, **1999**.
- [97] a) P. Wasserscheid, M. Eichmann, *Proc. 3rd. Int. Symp. Catal. in Multiphase Reactors*, Neapel, **2000**, S. 249–261; b) M. Eichmann, P. Wasserscheid, *Catal. Today*, eingereicht; c) M. Eichmann, P. Wasserscheid, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [98] T. J. Gannon, G. Law, P. R. Watson, A. J. Carmichael, K. R. Seddon, *Langmuir* **1999**, 15, 8429–8434.